Geschichte
der
Organischen Chemie

Von

Edv. Hjelt



Gesch.

Hjelt, E.,
Geschichte der Organischen Chemie.
von ältester Ziet bis zur Gegenwart.
Braunschweig 1916. Or.ln.bd. 556 blz
Met 3 afb.

12,50

Geschichte
der
Organischen Chemie
von ältester Zeit bis zur Gegenwart

Von

Dr. Edv. Hjelt
Professor
Vicekanzler der Universität Helsingfors

Mit drei Figuren



Braunschweig
Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn
1916


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Dem Altmeister

der organisch-chemischen Forschung

Adolf von Baeyer

zu seinem achtzigsten Geburtstage

31. Oktober 1915

in tiefster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

VORWORT.

Dieses Buch verdankt seine Entstehung mehreren Monographien, die einzelne, von mir schon früher ausgearbeitete Kapitel aus der Geschichte der organischen Chemie behandeln. Es war meine Absicht, an diese „Blätter aus der Geschichte der organischen Chemie“ noch andere anzureihen. Warum aber bloß vereinzelte Blätter? Könnte man sie nicht zu einem Ganzen zusammenfügen, zu einer fortlaufenden Darstellung der Entwickelung dieses Wissenschaftszweiges seit ältesten Zeiten bis zur Gegenwart? Dieser Gedanke hat sich als ausführbar gezeigt, wenn auch mit gewissen Begrenzungen. Die ursprüngliche Form der Monographie ist im wesentlichen beibehalten worden, so daß die verschiedenen Kapitel, wenn auch im organischen Zusammenhang miteinander, doch einigermaßen abgegrenzte Schilderungen spezieller Perioden oder Übersichten über die Entwickelung wichtigerer, zurzeit aktueller Fragen bilden. Auch die ursprüngliche Art der Darstellung habe ich, soweit möglich, beibehalten, indem ich, anstatt eine rein referierende Schilderung zu geben, die führenden Männer öfters mit eigenen Worten habe reden lassen. Nicht nur die wissenschaftlichen Zeitschriften sind bei der Ausarbeitung verwendet worden, sondern auch Biographien, Briefwechsel und Memoiren haben ein reiches und wertvolles Material geliefert. Um den Umfang des Werkes nicht zu vergrößern — es soll ja kein Nachschlagebuch sein —, sind die Hinweise auf selbständige Werke, Biographien und besonders wichtige Journalabhandlungen beschränkt worden.

Für die Teile des Werkes, welche sich auf die neueste Zeit beziehen und Fragen behandeln, die noch mehr oder weniger aktuell sind, konnte natürlich keine rein geschichtliche Darstellung in Frage kommen. Sie sind nur als kurze, summarische

Auseinandersetzungen der Kenntnisentwickelung innerhalb des betreffenden Gebietes anzusehen. Bei ihrer Ausarbeitung sind vielfach sekundäre Quellen benutzt worden, welche als Vorträge oder Monographien über einzelne Gruppen von Stoffen oder Erscheinungen vorliegen. Ich bin mir völlig bewußt, daß gerade diese Teile des Werkes an vielen Mängeln leiden. Die Notwendigkeit, den Umfang derselben stark zu begrenzen, hat hier vielleicht, im Vergleich zu dem Reichtum des Stoffes, eine allzu große Knappheit der Darstellung bedingt, wobei wohl auch eine gewisse Subjektivität in der Wahl der Forschungen und Forschungsresultate, welche berücksichtigt wurden, zum Vorschein kommen kann.

Die wichtigsten Perioden innerhalb der Entwickelung der organischen Chemie, die hier hervortretenden verschiedenen theoretischen Anschauungen, sind schon früher im Zusammenhang mit der Geschichte der allgemeinen Chemie behandelt worden. Ich erinnere nur an die bekannten Werke von Kopp, „Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit", Ladenburg, „Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie" und E. v. Meyer, „Geschichte der Chemie". Der einzige, der es versucht hat, eine besondere Behandlung der Geschichte der organischen Chemie zu geben, ist Schorlemmer in seiner im Jahre 1889 erschienenen Schrift: „Der Ursprung und die Entwickelung der organischen Chemie", die aber allzu kurz und aphoristisch ist, um ein zusammenhängendes und vollständigeres Bild von der Entwickelung auf diesem Gebiete geben zu können. Schorlemmer ist offenbar von dem Gedanken ausgegangen, daß die organische Chemie nach ihrer ganzen Natur, ihren Methoden, Problemen und Zielen hinreichend eigenartig ist, um für sich geschichtlich verfolgt und dargelegt zu werden. Es ist auch gerade dieser Gedanke, den ich aufgenommen habe und in diesem Werke weiter entwickeln wollte.

Das Werk lag beinahe fertig vor, als der Weltkrieg ausbrach, zu welcher Zeit ich mich in Deutschland befand. Das Manuskript wurde dem Verleger in dem Gedanken übergeben, daß die Herausgabe des Buches bis auf ruhigere und hellere Zeiten verschoben werden sollte. Indessen hat der Verleger, mit fester ruhiger Zu-

versicht, es für möglich gehalten, während der jetzigen schweren und außergewöhnlichen Verhältnisse den Druck des Werkes zu beginnen und durchzuführen, wofür ich ihm meine aufrichtige Anerkennung ausspreche.

Die internationale Arbeit ist durch den Weltkrieg ins Stocken geraten, und viele Kulturgewinne sind, wenigstens scheinbar, verloren gegangen. Die direkten Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung werden aber bestehen; kein Krieg kann sie vertilgen. So ist auch dies Werk, die Geschichte der organischen Chemie, ein Denkmal einer viele Generationen hindurch fortgesetzten, zielbewußten, internationalen Arbeit, welche die reichsten Früchte sowohl geistiger als auch materieller Art getragen hat. Ist es nicht zu hoffen, daß, wenn die Wellen des großen Kampfes sich wieder gelegt haben, das Band der friedlichen wissenschaftlichen Arbeit die Kulturvölker wieder zum gemeinsamen Streben nach denselben Zielen vereinigen wird? Und ist es wohl zu kühn, die Hoffnung zu hegen, daß vor allen die deutschen Forscher, uneingedenk des Geschehenen, bemüht sein werden, die unterbrochenen Beziehungen wieder herzustellen?

Der Nestor unter den organischen Chemikern, Adolf v. Baeyer, erreicht in kurzer Zeit das hohe Alter von 80 Jahren. Es sei mir gestattet, diese Arbeit ihm zu widmen, der sowohl als Forscher wie auch als Lehrer einen so bedeutenden Einfluß auf die organische Chemie ausgeübt hat, und der zugleich eine ihrer typischsten Gestalten ist.

Herr Professor F. Henrich in Erlangen, selbst Fachmann auf dem Gebiete der organischen Chemie, hat mir den großen Gefallen getan, die vorliegende Arbeit sowohl im Manuskript als in Korrektur durchzugehen. Für diese wertvolle Hilfe, die um so notwendiger war, als das Deutsche nicht meine Muttersprache ist, erlaube ich mir, ihm meinen besten Dank zu sagen.

Helsingfors, im Oktober 1915.

Edv. Hjelt.

INHALTSVERZEICHNIS.

I.

Einleitung. Vorgeschichte der organischen Chemie.

„Aus der Vergangenheit lernen wir die Gegenwart begreifen und das Kommende vorahnen.“

Die organische Chemie ist noch jung — die eigentliche Geschichte derselben umfaßt kaum ein Jahrhundert — aber ihre Wurzeln erstrecken sich weit in die Zeit zurück und verlieren sich im Dunkel des Altertums. Diese Vorgeschichte der organischen Chemie ist ebenso alt wie die Geschichte der chemischen Kenntnisse überhaupt. Unter den ältesten Beobachtungen und Erfahrungen chemischen Inhalts finden sich auch solche, die sich auf Stoffe aus dem organischen Gebiete beziehen. Das Kenntnismaterial vermehrte sich aber hier viel langsamer als bei den mineralischen Stoffen, die für chemische Beobachtungen und Untersuchungen leichter zugänglich waren. Während der Zeit der alchemistischen Bestrebungen und, sonderbar genug, auch während des Zeitalters der medizinischen Chemie waren die Fortschritte der chemischen Kenntnisse über organische Verbindungen äußerst gering. Erst von der phlogistischen Periode ab, und besonders während der späteren Hälfte des 18. Jahrhunderts, sind wichtigere neue Beobachtungen und Entdeckungen auf diesem Gebiete zu verzeichnen. Aber diese standen noch immer vereinzelt, ohne äußeren Zusammenhang da. Sie bildeten das nur wenig verarbeitete Rohmaterial, das auf den Platz geschafft war, wo das Gebäude der organischen Chemie ragen sollte.

Durch Lavoisiers Feststellung, daß Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff (und Stickstoff) die konstituierenden Elemente der organischen Verbindungen sind, wurde zwar der Grund einer klaren Auffassung über den inneren Zusammenhang und das chemische Verhalten dieser Körper gelegt, aber erst am Anfang des 19. Jahrhunderts treten bestimmte Versuche hervor, die zerstreuten Beobachtungen zu ordnen und die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen unter allgemeine, einheitliche Gesichtspunkte zu bringen.

Dies wurde erst möglich, als man mit Hilfe der organischen Analyse und der Lehre von den chemischen Proportionen einen Einblick in die verwickelten Zusammensetzungsverhältnisse der organischen Verbindungen gewonnen hatte.

Der Begriff „Organische Chemie" als ein besonderes Gebiet der allgemeinen Chemie war zu dieser Zeit noch fremd oder unklar, er bürgerte sich aber allmählich ein. Die Entwickelung ging auf dem neuen Gebiete nun immer rascher vorwärts, und ein halbes Jahrhundert später war die Chemie in das Stadium getreten, das man als die Zeit der organischen Chemie zu bezeichnen pflegt.

Schon im Jahre 1839 konnte Berzelius schreiben: „Das chemische Studium der organischen Natur ist einer der interessantesten Gegenstände der Naturforschung geworden, ein Lieblingsstudium, welches vorzugsweise die größere Zahl der Chemiker beschäftigt. Die Fortschritte sind erstaunlich, und die Zunahme unserer Kenntnisse darin seit den letzten 10 bis 12 Jahren von der Art, daß die organische Chemie eine weit ausgedehntere und umfassendere Wissenschaft geworden ist, als das ganze unvergleichlich mehr ausgearbeitete Gebiet der unorganischen Chemie, und wieviel ist noch nicht untersucht von bekannten organischen Körpern, wieviel des jetzt noch Unbekannten möchte nicht noch zu entdecken sein."

Wir wollen zunächst einen Blick auf die Vorgeschichte der organischen Chemie werfen, unsere Aufmerksamkeit kurz auf die einzelnen wichtigeren Verbindungen richten, die in älteren Zeiten bekannt waren, sowie auf die Systematisierungsversuche, die hinsichtlich derselben in der chemischen Literatur hervortreten.

Es ist kein Zufall, daß die erste und einzige im Altertum bekannte Säure eine organische war, nämlich die Essigsäure. Die stärkeren Mineralsäuren kommen nicht in freiem Zustande in der Natur vor. Aber das Sauerwerden des Weines und die ausgesprochenen Eigenschaften des dabei gebildeten Essigs konnten der Aufmerksamkeit der Menschen nicht entgehen. Die ätzende und auflösende Kraft des Essigs war schon früh bekannt. Sie hat den Stoff zu einem der Salomonschen Sprüche geliefert: „Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissenes Kleid im Winter und wie Essig auf der Kreide." Plinius erzählt von dem kostbaren Getränk Kleopatras, das durch Auflösung echter Perlen in Essig bereitet war. Von der Fähigkeit

dieses Körpers, die härtesten Steine zu zerstören, machte man sich die übertriebensten Vorstellungen. Vom Essig stammen die Begriffe „sauer“ oder „Säure“ her. Sie werden im Griechischen und Lateinischen mit denselben oder einander sehr nahestehenden Wörtern bezeichnet (ὄξος = Essig, ὀξύς = sauer, *acetum* = Essig, *acidus* = sauer). Der Essig der Alten war roher Weinessig und man nahm die Gegenwart desselben in allen sauren Pflanzensäften an. Die Alchemisten erfanden die Kunst, aus dem Essig durch Destillation eine stärkere Essigsäure zu bereiten. Dieser Prozeß wird von Geber (im 8. Jahrhundert) beschrieben. Diese Säure und ihre Salze, von denen unter anderem das Kupfersalz (Grünspan) und das Bleisalz (Bleizucker) bekannt waren, spielten eine wichtige Rolle bei den Operationen der Alchemisten, auch nachdem die stärkeren Mineralsäuren entdeckt waren. In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß einer der ersten Destillationsversuche mit einem organischen Körper gemacht wurde. Plinius beschreibt nämlich die Darstellung des Terpentins durch Destillation von Harz.

Die Bereitung des Weines durch Gärung von Traubensaft war schon während der vorgeschichtlichen Zeit bekannt. Die alten Ägypter und die Germanen kannten die Kunst, Bier zu brauen, und bei den nordischen Völkern wurde schon früh Meth aus Honig bereitet. Die Destillation des Weines, die Gewinnung des „gebrannten Weines“ oder des „brennenden Wassers“ wurde aber erst viel später bekannt. Diese Entdeckung ist vermutlich im 11. Jahrhundert und mit großer Wahrscheinlichkeit in Italien gemacht worden[1]. Die Bereitung dieses flüchtigen Körpers (*spiritus vini*, *spiritus ardens*, *aqua vitae*, Weingeist) aus Wein durch Destillation und Kondensation mittels Kühlschlangen wird zuerst von Marcus Graecus und Thaddäus Florentinus (um 1250) beschrieben. Der arabische Name Alkohol, worunter ein beliebiges feines Pulver verstanden wurde, ist erst von Paracelsus auf den reinen Weingeist übertragen worden. Als Arzneimittel — und zunächst als Geheimmittel — kam der Weingeist im 13. Jahrhundert in Gebrauch und stand als solches in hohem Ansehen. Die Verbreitung außerhalb Italiens scheint besonders durch die große Pest von 1348 gefördert worden zu sein. Lullus

[1] Die ältere Geschichte des Alkohols haben namentlich Berthelot und v. Lippmann klarzulegen versucht. (Siehe unter anderen v. Lippmann, Abhandlungen und Vorträge, Bd. 2, S. 203, Leipzig 1913 und Chem.-Ztg. 1913, S. 1313, 1419.)

pries das Vermögen des Weingeistes, alte Menschen jung zu machen und als „consolatio ultima corporis humani". „Er mußte in goldenen Gefäßen aufbewahrt werden." Man kann sich nicht darüber wundern, daß ein Stoff mit den Eigenschaften des Alkohols auch beim Goldmachen eine Rolle spielte, besonders bei der Darstellung des Steines der Weisen und des „Lebenselixiers". Als Lösungsmittel wurde er beim Bereiten von Tinkturen und Essenzen angewendet.

Die Bereitung des Weines führte schon früh zur Kenntnis des Weinsteines (*tartarus*), den bereits die älteren Alchemisten beschrieben und mit dem eine Menge Versuche gemacht wurden. In der Arzneikunst spielten der Weinstein und die daraus gewonnenen Präparate, wie z. B. der Brechweinstein, später eine hervorragende Rolle.

Organische Farbstoffe sind seit Jahrtausenden zum Färben der Textilfasern benutzt worden. Am allgemeinsten bekannt ist wohl der Purpur der Phönizier (aus der Purpurschnecke). Die Aufdeckung der Königsgräber hat Gewänder und Bänder zutage gefördert, deren chemische Untersuchung die Anwendung von Krapp und Indigo ergeben hat. Die Mitteilungen von Plinius lassen keinen Zweifel, daß die Färbemethoden der Ägypter mit den noch heute angewandten im Prinzip durchaus identisch waren.

Wenn wir noch erwähnen, daß die Bekanntschaft mit verschiedenen im Pflanzenreich vorkommenden Stoffen, mit Fetten und flüchtigen Ölen, Harzen, Zucker, Gummi, Stärke, Wachs u. a. weit in die Zeit zurückgeht, und daß diese Stoffe auch in der chemischen Experimentierkunst zur Anwendung kamen[1]), so haben wir die wichtigsten der chemischen Kenntnisse über organische Verbindungen mitgeteilt, die bis zum Anfang des 16. Jahrhunderts vorhanden waren. Es ist selbstverständlich, daß während der alchemistischen Zeit, da die Metallverwandlung das Hauptziel der Wissenschaft war, die mineralischen Stoffe vor allem die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen und der Gegenstand ihrer Untersuchungen waren.

Mit dem Auftreten des Paracelsus am Anfang des 16. Jahrhunderts beginnt das Zeitalter der medizinischen Chemie. Man hätte erwarten können, daß die organischen Verbindungen jetzt, da es vor allem darauf ankam, neue Arzneimittel zu finden, in hohem Grade das Interesse der Chemiker beschäftigen sollten. Dies

---

[1]) Siehe v. Lippmann, Die chemischen Kenntnisse bei Plinius. Naturw. Rundsch. IX, S. 450, 475, 490 (1894).

war jedoch deshalb nicht der Fall, weil zunächst die metallischen Präparate fast ausschließlich in der Medizin gebraucht wurden. Nur wenige wichtige Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Verbindungen sind aus dieser Periode hervorzuheben. Als neue organische Säuren sind Benzoesäure und Bernsteinsäure zu erwähnen. Jene wurde durch Destillation von Benzoeharz, diese aus Bernstein gewonnen, und beide wurden anfangs als „salzige" Stoffe betrachtet. Lemery faßte ihre Natur als Säuren richtig auf. Von der Benzoesäure sagt er: „Les fleures de benjoin ont — — un goût acide pénétrant" und von der Bernsteinsäure, die er unter den mineralischen Stoffen behandelt, äußert er: „J'ai reconnu, que ce sel est acide semblable à celui des plantes, qu'on appelle essentiel."

Die ersten Beobachtungen über Traubenzucker wurden im 16. Jahrhundert gemacht. Glauber erwähnt (1660) seine Bildung aus Fruchtsäften, Rosinen und Honig. Der Milchzucker wurde 1619 von Bartoletti entdeckt und Manna oder *Nitrum seri lactis* genannt. Man hielt ihn später für ein wirksames Heilmittel.

Der Elementbegriff hatte zu dieser Zeit in der Chemie noch einen ganz abstrakten Charakter, aber der Gedanke, durch Zerlegung der Stoffe ihre näheren Bestandteile zu erforschen, war den Chemikern nicht fremd und veranlaßte viele Versuche, die Produkte zu untersuchen, welche sich bei hoher Temperatur, namentlich bei der trockenen Destillation der Körper, bilden. Hinsichtlich der organischen Substanzen ist der Prozeß jedoch in den meisten Fällen zu kompliziert, als daß man aus diesen Versuchen chemisch wichtigere Resultate hätte gewinnen können. Unter den Beobachtungen, die hierbei gemacht wurden, sind diejenigen zu erwähnen, die sich auf die Destillation des Holzes beziehen. Unter den Produkten fand man einen sauren Körper (Essigsäure) und eine indifferente, spirituose Flüssigkeit, die Boyle 1661 auffand. Sie enthielt den Holzgeist, der jedoch erst viel später isoliert und näher beschrieben wurde. Aus der Mitte des Jahrhunderts stammen auch die ersten Beobachtungen über den bei Destillation des Bleizuckers gebildeten spirituosen Körper (Aceton), welcher anfangs mit Weingeist identifiziert wurde. Von diesem Destillat (l'esprit de Saturne) sagt Lemery, daß es nicht brennbar sei, daß es aber „une portion d'esprit de vin" enthalte, „qui demeure toujours enveloppée dans le vinaigre". Diese Auffassung von der Essigsäure als einer innigen Verbindung von Säure und Weingeist war während der phlogistischen Zeit noch allgemein.

Die Verschiedenheit zwischen dem Spiritus aus Bleizucker und dem Weingeist wurde 1732 von Boerhave scharf betont.

Wie oben angedeutet wurde, sah man in der Einwirkung des Feuers (der Wärme) das beste Mittel, die Stoffe in ihre Bestandteile zu zerlegen, und die Betrachtungen über die Zusammensetzung der Körper schlossen sich schon während der alchemistischen und noch mehr während der iatrochemischen Periode diesem Prozesse an. Das Veränderliche dabei war *sulphur* (Schwefel), das unverändert Flüchtige *mercurius* (Quecksilber), zu denen später *sal* (Salz) als das Feuerbeständige kam. Dies galt sowohl für die mineralischen, als auch für die zum Pflanzen- und Tierreich gehörigen Stoffe. Libavius sagt in einem seiner Lehrbücher (um 1600) besonders hinsichtlich der organischen Substanzen: *Principia sunt sal, sulphur, mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales.* Später wurden von einigen Chemikern auf Grund der bei der Trockendestillation gemachten Beobachtungen fünf verschiedene Grundbestandteile (Prinzipien) in den zur organischen Natur gehörigen Körpern angenommen, nämlich das Wässerige oder Phlegmatische, das Geistige oder Merkurialische, das Ölige oder Schweflige, das Salzige und das Erdige. Diese Ansicht wurde besonders von Lefêvre in seiner Traité de Chymie (1660) und von Lemery in seiner Cours de Chymie (1675) ausgesprochen. Durch die Einwirkung der Hitze wurden diese Bestandteile voneinander getrennt und konnten deswegen in den Destillationsprodukten nachgewiesen werden. So glaubte Lemery zeigen zu können, daß z. B. das Guajakharz alle diese Prinzipien enthalte, während er der Meinung war, daß der Weingeist und das Rosmarinöl vorzugsweise aus dem Geistigen und dem Schwefligen zusammengesetzt seien. Boyle trat (1661) gegen die Auffassung auf, daß die Körper, welche durch Zersetzung der organischen Substanzen bei höherer Temperatur gebildet werden, ihre wirklichen Bestandteile sein sollten. Er hob besonders hervor, daß die Produkte ganz verschieden seien, wenn die Zersetzung bei Zutritt oder bei Ausschließung der Luft stattfindet.

Diese Ansicht, daß hier nicht nur eine einfache Analyse vorliegt, sondern daß auch zugleich eine Veränderung der organischen Stoffe stattfindet, und daß man also auf diesem Wege nicht zu den wirklichen Bestandteilen der organischen Substanzen kommen konnte, gewann immer mehr Anerkennung. Man war zunächst bestrebt, durch Lösungsmittel, Destillation mit Wasser usw. einzelne Stoffe aus den organischen Körpern zu isolieren und sie

zu untersuchen, anstatt ganze Pflanzen oder Pflanzen- und Tierteile einem durchgreifenden Zersetzungsprozeß unmittelbar zu unterwerfen. Diese weit richtigere und systematischere Methode wurde konsequent von Boerhave in seinen „Elementa Chemiae" (1732) angewandt. In diesem Werke führt er nicht weniger als 227 verschiedene Prozesse an, von denen 127 sich auf vegetabilische und animalische Stoffe beziehen, und versucht aus denselben die Zusammensetzung der Naturprodukte klarzulegen. In der Einleitung (deutsche Auflage, 1753) sagt er: „Den Anfang werde ich machen von den Gewächsen, und zwar von solchen, die frisch, natürlich und in ihrer eigentümlichen Art noch nicht verändert sind. Von selbigen werde ich zuerst dasjenige herauszubringen versuchen, was von ihnen bei der Wärme im Sommer von selbsten ausdunstet und flüchtig und einfach genug ist. Ich werde auch, so viel wie möglich, alle Versuche nachgerade bei einem Vegetabili anzustellen mich befleißigen, damit man also aufs genaueste erlerne, was verschiedene nach der Kunst vorgenommene und nacheinander angestellte Operationen bei der Pflanze, welche man untersucht, verrichten können." Die Pflanze, an der er zunächst seine Analysenmethode demonstrierte, war Rosmarin. Es ist natürlich, daß man auf diesem Wege eine Anzahl neuer, einheitlicher Pflanzenstoffe gewinnen konnte. So lernte man eine Menge ätherischer Öle, Stearoptene und kristallisierende oder amorphe Extraktivstoffe kennen, wenn auch nicht in ganz reiner Form.

Becher, der durch seine theoretischen Ansichten die Phlogistontheorie vorbereitete, nahm als nähere Bestandteile in allen Naturkörpern drei als Erden (*terrae*) bezeichnete Prinzipien an, *terra lapidea*, *terra pinguis* und *terra fluida*, die verglasbare, die brennbare und die merkurialische Erde (1669). In den mineralischen Stoffen waren diese Elemente auf eine sehr einfache, in den Pflanzen- und Tierstoffen auf verwickeltere Weise zu verschiedenartigen näheren Bestandteilen vereinigt. Die brennbare Erde Bechers wurde Stahls Phlogiston, der Träger der Brennbarkeit aller Stoffe. Die Verbrennungserscheinungen, mögen sie bei diesem oder jenem Körper stattfinden, waren von dem Gehalt dieser Körper an Phlogiston bedingt, das bei der Verbrennung abgeschieden wurde, während die entgegengesetzte Erscheinung, die Reduktion, auf der Aufnahme von Phlogiston beruhte. Die leicht und mehr oder weniger vollständig verbrennenden organischen Stoffe enthielten also Phlogiston in reichlicher Menge. „In ihnen herrscht das wässerige und das brennbare Element vor." Am meisten befreit

von anderen Stoffen findet sich Phlogiston, nach Stahl, in dem durch Verbrennung von Ölen entstandenen Ruß vor. Als er annahm, daß das Phlogiston sich bei der Verbrennung in die Luft verbreitet, von wo es wieder von den Pflanzen aufgenommen wird und von diesen ins Tierreich übergeht, gab er ein allgemeines Bild vom Kreislaufe des Kohlenstoffs in der Natur. Man könnte sich vorstellen, daß Stahls Phlogiston mit dem Kohlenstoffbegriff zusammenfiele. Diese Auffassung machten in der Tat spätere Anhänger der Phlogistontheorie geltend. Im Jahre 1789 äußerte Lorenz über das Phlogiston: „Lavoisier versucht es aus der Reihe der Wesen auszustoßen, es scheint aber, als wenn diejenigen, die es leugnen, eine Kohlenerde an dessen Stelle setzen, welches denn auch auf eins hinauslaufen wird.“ Und noch im Jahre 1796 nahm Crell in einer Abhandlung „Entwickelung des Begriffs Kohlenstoff“ diesen Gedanken auf und suchte nachzuweisen, daß hier eigentlich nur die alte Sache mit einem neuen Namen vorläge. Stahls Phlogistonbegriff deckte sich aber tatsächlich nicht mit dem Kohlenstoff. Es war der materielle Träger der Brennbarkeit überhaupt, sei es, daß diese beim Kohlenstoff, Schwefel oder irgend einem anderen Stoffe zum Vorschein kam. Das Phlogiston selbst konnte, nach Stahl, nicht isoliert werden, es trat immer in Verbindung mit einem anderen Stoffe auf. Wie nahe aber der Begriff dem Kohlenstoff, hinsichtlich der organischen Verbindungen, kam, geht nicht nur aus dem oben Gesagten hervor, sondern auch aus dem, was Stahl über die Schwierigkeit der Synthese organischer Körper äußert. Sie wird nach seiner Meinung durch die große Abneigung des Phlogistons bedingt, sich mit Wasser zu verbinden, wenn es einmal, wie dies bei der Verbrennung der Pflanzen der Fall ist, sich davon getrennt hat. Er sagt im Specimen Becherianum (1702): „Dieses Wesen (Phlogiston) vermischet oder verträget sich sehr ungerne mit wässeriger Feuchtigkeit. Doch thut es in der vegetabilischen Verfassung, vermittelst einer allerzartesten Salzigkeit, noch ein übriges und sonderlich durch die große Länge der Zeit des Wachsthums und rechter Reifung. Dessen Beweisthum in den allerzartesten und flüchtigsten Ölen und durch die Gährung entstehenden brennlichen Geistern sich zu Tage leget. Dahingegen es eine bis itzo unaufgelöste Schwierigkeit ist, dieses Wesen, wenn es einmal durch die größte Leichtigkeit aus den Oelen losgemacht und abgesondert worden, durch die Kunst wieder mit der wässerichten Flüssigkeit in eine genaue Verbindung oder Verknüpfung zu bringen.“

In solchen Äußerungen der Phlogistiker kann wohl eine, wenn auch unbestimmte, Ahnung von dem Elemente Kohlenstoff gespürt werden. Die Frage über die elementare Zusammensetzung der organischen Stoffe wurde klar, nachdem Lavoisier den Sauerstoff entdeckt hatte und gezeigt, daß fixe Luft (Kohlensäure) und Wasser, welche bei Verbrennung der organischen Körper sich bilden, die Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sind.

Die Phlogistontheorie gab eine einheitliche, auf wirkliche Beobachtungen gegründete zusammenfassende Theorie einer großen Anzahl einzelner chemischer Erscheinungen. Sie war die erste wahre chemische Theorie, welche aufgestellt wurde und die als solche befruchtend auf die chemische Forschung wirkte. Ihr Einfluß erstreckte sich zunächst auf die leichter zu erklärenden Erscheinungen auf dem Gebiete der anorganischen Stoffe. Einen direkt fördernden Einfluß auf das Studium der organischen Verbindungen kann man kaum nachweisen. Aber die allgemeine Entwickelung und Verbesserung der chemischen Untersuchungsmethoden, welche während dieses Aufschwungs der Chemie stattfanden, blieben nicht ohne Rückwirkung auf das Gebiet der organischen Stoffe, was während der letzten Zeit der phlogistischen Periode deutlich zum Vorschein kam. Vor allem entwickelte sich die „vegetabilische Analyse“, d. h. die Isolierung der in den Pflanzen vorkommenden verschiedenen Stoffe. Zu den Fortschritten, welche gemacht wurden, trug jedoch das Hervortreten eines in der glücklichen Ausübung der chemischen Experimentierkunst alleinstehenden Forschers, Scheele, sehr viel bei. Wegen seiner zahlreichen und wichtigen Entdeckungen auch auf diesem Gebiete hat man ihn sogar als den Begründer der organischen Chemie als Wissenschaft bezeichnet.

Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts waren von organischen Säuren mit Sicherheit nur die Essigsäure, die Bernsteinsäure und die Benzoesäure bekannt. Die saure Flüssigkeit, welche die Ameisen absondern, zog schon früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich, aber sie wurde mit der Essigsäure verwechselt. Marggraf fand 1749, daß sie eine besondere, wenn auch der Essigsäure nahestehende Säure war. Über die Natur des lange bekannten Weinsteines herrschten sehr verschiedene Auffassungen. Die freie Säure, die Weinsäure, wurde von Scheele und Retzius (1769) daraus isoliert. Das aus *Oxalis* gewonnene Acetocellsalz oder Sauerkleesalz wurde anfangs als Weinstein oder als ein

essigsaures Salz betrachtet. Die Eigentümlichkeit der daraus gewonnenen Säure wurde von Wiegleb (1779) dargetan. Scheele hatte (1776) durch Oxydation des Zuckers eine Säure, Zuckersäure, erhalten, deren Identität mit der Säure aus dem Sauerkleesalze, Oxalsäure, er später (1784) nachwies. Unter den übrigen Pflanzensäuren wurde auch die Citronensäure (1784) und die Äpfelsäure (1785) von Scheele entdeckt. Außerdem stellte er zuerst die Gallussäure, welche Bergman 1775 untersucht hatte, in reiner Form dar. Weiter erhielt er durch Oxydation des Milchzuckers die Schleimsäure (1780), und aus Milch isolierte er die Milchsäure (1780), welche, wie er in einem Briefe sagt, „nicht Essig, sondern eine andere Säure ist“. Die Entdeckung so vieler neuer Säuren erregte Erstaunen, da man bis dahin geneigt gewesen war, alles Saure, das aus der organischen Natur stammte, als Essigsäure zu betrachten. Scheele selbst wundert sich über diese Mannigfaltigkeit, die ein Vorgefühl der Fülle des Gebietes der organischen Chemie erweckte. „Man kann“, sagt er, „sich fragen, was schließlich aus so vielen Säuren werden wird? Es ist doch merkwürdig, daß sie alle in ihren Eigenschaften so verschieden sind. Wir werden wohl noch lange arbeiten müssen, bis ein Grund erfunden wird, wovon eine so große Verschiedenheit kommt.“ Die Auffassung der Essigsäure als die Säure der organischen Natur par préference hatte allzu starke Wurzeln in dem allgemeinen Bewußtsein geschlagen, als daß es leicht gewesen wäre, sie zu beseitigen. Noch am Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts findet man Anhänger der Ansicht, daß die Essigsäure die einfachste, reinste hierhergehörige Säure und ein Bestandteil der übrigen organischen Säuren sei. Girtanner sagt in seinem Lehrbuche (1801): „Indessen ist zu bemerken, daß es eigentlich nur eine vegetabilische Säure gibt, welche aber unzählige Abänderungen erleidet, von denen die angeführten 13 die auffallendsten sind.“ Noch Gmelin in den 20er Jahren des 19. Jahrhunderts schloß sich der Ansicht an, daß die Milchsäure Essigsäure enthalte. Die Frage wurde erst im Jahre 1832 von Berzelius endgültig entschieden, der die Eigentümlichkeit der Milchsäure feststellte und bewies, „daß sie nicht in Essigsäure und eine tierische Materie zerlegt werden kann“.

Ungefähr dieselbe Stellung wie die Essigsäure unter den Säuren nahm der Alkohol unter den spirituosen Stoffen ein, welche alle anfangs mit dem spiritus vini identifiziert oder zu demselben in nahe Beziehung gestellt wurden. Die Frage über

die Zusammensetzung des Alkohols wurde im 17. und 18. Jahrhundert auf der Basis der herrschenden Anschauungsweise eifrig diskutiert. Stahl (1697) hielt ihn für eine Verbindung einer subtilen Säure mit einem vegetabilischen Öl und Wasser. Nach Boerhave (1732) war er ein sehr einfacher Körper, vielleicht das Prinzip der Brennbarkeit selbst (*pabulum ignis*, Phlogiston), und Cartheuser behauptete (1736), daß der Weingeist reines Phlogiston, mit dem reinen wässerigen Element verbunden sei.

Die Gärung selbst, die Fermentation, war die in älterer Zeit am besten untersuchte chemische Erscheinung auf dem organischen Gebiete, und viele wichtige und wesentlich richtige Beobachtungen waren über sie gemacht worden. Es war bekannt, daß nur süße (zuckerhaltige) Stoffe der alkoholischen Gärung zugänglich waren, daß dazu ein Ferment erforderlich, daß Luftzutritt nötig war und daß bei der Gärung ein Gas entstand (van Helmont, 1648), welches später als fixe Luft erkannt wurde. Der Vorgang wurde als ein Zersetzungsprozeß aufgefaßt, von einem Stoff hervorgerufen, der selbst in Zersetzung sich befand. Nach Willis (1659) war das Ferment ein Körper, welcher sich in innerlicher Bewegung befindet, die auf den gärenden Stoff übertragen wird. Stahl stellte eine ausführliche Theorie für die Gärung auf. „Die Fermentation ist", sagt er, „eine innerliche Bewegung, wodurch verschiedene, nicht allzu sehr verknüpfte Zusammensetzungen (aus Salz, Öl und Erde) vermittelst einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen und durch langwieriges Untereinandertreiben aneinander gerieben und gestoßen werden, wesfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zusammenhanges voneinandergerissen, die abgerissenen Teilchen aber durch das stete Reiben verdünnet und in eine neue und stärkere Verbindung versetzet werden." Der allgemeine chemische Verlauf der Gärung wurde von Lavoisier klargelegt (1789), der durch quantitative Untersuchungen nachwies, daß der Zucker dabei in Alkohol und Kohlensäure zerfällt (nach Lavoisier bildet sich auch Essigsäure).

Auch andere Vorgänge als die alkoholische Gärung wurden von den älteren Chemikern den Fermentationsprozessen zugezählt. Das waren die Essigsäurebildung aus Wein, das Sauerwerden der Milch, die Digestionsvorgäuge und vor allem die Fäulnis. Man nahm bei allen diesen Vorgängen an, daß ein fremder Stoff die Zersetzung hervorrufe. Nach Becher besteht der Unterschied zwischen Gärung und Fäulnis darin, daß bei der ersteren „ver-

besserte“, bei den letzteren „verschlechterte“ Produkte sich bilden. Stahl behauptet, daß wahre Gärung nur bei vegetabilischen Substanzen stattfindet, bei animalischen nur Fäulnis.

Wir kehren wieder zum Alkohol zurück, um unsere Aufmerksamkeit den Kenntnissen zu widmen, die man hinsichtlich seiner Umwandlung in andere Stoffe besaß. Seine Behandlung mit Vitriolöl wird zwar schon von Raymundus Lullus und Basilius Valentinus erwähnt. Die ersten sicheren Angaben hinsichtlich des dabei gebildeten Äthers stammen aber von Valerius Cordus her, der eine im Jahre 1552 veröffentlichte Vorschrift zu dessen Bereitung gab. Die Entdeckung scheint aber lange in Vergessenheit geraten zu sein. Am Anfang des 18. Jahrhunderts kam die Mischung von Alkohol und Äther als Arzneimittel in Gebrauch, welche nach Fr. Hoffmann genannt wird (*liquor anodynus Hoffmanni*). Eine nähere Beschreibung der Eigenschaften des reinen Äthers lieferte Frobenius im Jahre 1730, der denselben als aus reinstem Feuer und dem subtilsten Wasser bestehend pries, aber die Bereitungsmethode selbst wurde erst im Jahre 1741 bekannt gemacht. Für diesen Stoff wurden anfangs verschiedene Namen angewandt, wie *Oleum vitrioli dulce*, *spiritus vini vitriolatus* u. a. Nach dem feinen Fluidum, dessen Vorhandensein man außerhalb der Erdatmosphäre im Weltall vermutete, wurde diesem Stoffe wegen seiner großen Flüchtigkeit der Name *spiritus aethereus* oder Äther gegeben. Betreffs der Zusammensetzung desselben wurden verschiedene Meinungen ausgesprochen, im ganzen und allgemeinen glaubte man aber, daß er durch Zusammenwirkung von Alkohol und Schwefelsäure in der Weise entstanden, daß auch etwas von der letztgenannten vorhanden sei, was in der Benennung *aether sulphuricus* seinen Ausdruck fand. Nach einer anderen, besonders von Macquer vertretenen Ansicht (in Schriften von 1750 bis 1780) würde die Wirkung der Schwefelsäure darin bestehen, daß sie einen Teil des Wassers aus dem Alkohol wegnähme, in welchem ein öliger Körper und Wasser vorhanden sind. Dabei wollte er aber keineswegs bestreiten, daß ein Teil der Schwefelsäure im Äther vorhanden sein könnte. Diese Ansicht, daß Schwefelsäure wasserentziehend auf den Alkohol einwirkte, wurde die herrschende, nachdem Boullay (1807) Äther auch bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol erhalten hatte, und dessen Identität mit gewöhnlichem Äther festgestellt war.

Auch andere Ätherarten waren bekannt, nämlich Salpeteräther und Salzäther, welche durch die Einwirkung von Salpeter-

säure bzw. Salzsäure auf Alkohol gewonnen waren. Die Einwirkung der erstgenannten Säure wurde schon von den Alchemisten untersucht und wird von Basilius Valentinus erwähnt. Aber Kunkel (1681) war wohl der erste, der den Salpeteräther isolierte, und Duhamel beschrieb denselben 1742. Ebenso wußte man, daß die Salzsäure durch Alkohol dulzifiziert (versüßt) wird. Glauber beschreibt den Prozeß auf folgende Weise: „Wenn man zu einem starken spiritu salis einen dephlegmierten spiritum vini gießt und eine Zeitlang digeriert, so macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tötet sein sal volatile, daß ein liebliches oleum vini aufschwimmt, welches das geringste cordiale nicht ist." Pott (1739) wandte zur Bereitung des versüßten Salzgeistes oder „leichten Salzäthers" Antimon- oder Arsenchlorid an. Der Essigäther wurde im Jahre 1759 dargestellt, und am Ende des Jahrhunderts lernte man auch Ameisenäther, Oxaläther und Benzoeäther gewinnen. In diesen Verbindungen lag also eine Gruppe nahe verwandter Stoffe vor, die sich nicht nur wesentlich von gewöhnlichem Äther unterschieden, sondern auch unter sich bedeutende Verschiedenheiten zeigten, denen aber das gemeinsam war, daß sie, wie es schien, durch Verbindung verschiedener Säuren mit Alkohol entstanden waren. Diese Körpergruppe nebst gewöhnlichem Äther und Alkohol lieferte später (1828) das empirische Material zu der ersten Theorie, welche den inneren Zusammenhang der organischen Verbindungen zu erklären versuchte.

Die Fette und ihre Zersetzung durch Alkali, auf die sich die Seifenbildung gründet, war im 18. Jahrhundert der Gegenstand verschiedener Untersuchungen und Spekulationen, ohne daß jedoch Klarheit über ihre Zusammensetzung gewonnen wurde. Man dachte zwar allgemein, daß in den Fetten und fetten Ölen eine Säure vorhanden sein müsse, aber diese Annahme bezog sich entweder auf die hypothetische elementare Säure oder darauf, daß die Fette bei der trockenen Destillation ein saures Produkt geben. Man war der Ansicht, daß das Fett als solches in der Seife mit Alkali verbunden war. Im Jahre 1783 machte Scheele die wichtige Beobachtung, daß bei Einwirkung von Bleioxyd auf Olivenöl eine eigentümliche süße Substanz (Ölsüß) entsteht, die, mit Salpetersäure behandelt, dieselbe Säure wie Zucker (Oxalsäure) liefert. Er fand, daß dieser Stoff auch aus anderen fetten Ölen und auch aus den festen Fetten sich bildet und wies die Verschiedenheit derselben von Zucker nach. Aber weder Scheele selbst noch andere seiner Zeitgenossen erkannten die Bedeutung

dieser für die Zusammensetzung der Fette so wichtigen Entdeckung des Glycerins. Es waren die Untersuchungen über die Fette, die Chevreul im Jahre 1811 begann, welche Licht auf ihre Zusammensetzung und auf die Seifenbildung warfen.

Die Auffindung des Rohrzuckers in den Wurzeln der Runkelrübe, eine Entdeckung, welche später die Zuckergewinnung in Europa begründete, wurde 1747 von Marggraf gemacht.

Auf dem Gebiete der tierischen Substanzen waren am Ende des 18. Jahrhunderts die Kenntnisse noch viel mehr begrenzt als auf dem der Pflanzenstoffe und der Produkte, die aus ihnen bereitet werden konnten. Die einzigen diesbezüglichen Beobachtungen, welche erwähnenswert sind, beziehen sich auf den Harn, der seit der iatrochemischen Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat. Rouelle fand darin (1773) die wichtige Verbindung, welche den Namen Harnstoff erhalten hat und welche etwas später von Fourcroy und Vauquelin näher untersucht wurde. Aus Blasenstein stellten Bergman und Scheele (1776) unabhängig voneinander die Harnsäure (*acidum lithicum*) dar. Der Erstgenannte überließ die Priorität der Entdeckung seinem Schüler und Freunde.

Zwischen den vegetabilischen und den animalischen Stoffen nahm man eine gewisse durchgehende chemische Verschiedenheit an, welche unter anderem bei ihrer trockenen Destillation zum Vorschein kam. Aus den animalischen Stoffen bildete sich dabei flüchtiges Alkali (Ammoniak) und ein besonderes Öl, welches nach seinem Entdecker Dippels Öl genannt und aus dem die erste Cyanverbindung, Berlinerblau, gewonnen wurde (1710). Lavoisier erklärte diese Verschiedenheit dadurch, daß er nachwies, daß die animalischen Stoffe meistens Stickstoff enthalten.

II.

Begriff und Einteilung der organischen Chemie in ihrer geschichtlichen Entwickelung.

„Der Irrtum gehört den Bibliotheken, das Wahre dem menschlichen Geist.“ Goethe.

„Der Kohlenstoff ist der einzige wesentliche Bestandteil der organischen Verbindungen.“ Gmelin.

Das Kenntnismaterial, das also im Laufe der Zeit über einzelne Stoffe und chemische Erscheinungen, welche in mehr oder weniger direktem Zusammenhang mit der organischen Natur standen, bildete gesammelt und entwickelt den ersten Grund zu der organischen Chemie, als diese anfangs des 19. Jahrhunderts als ein besonderer Teil der allgemeinen Chemie konstituiert wurde. Welche Stellung hat dieses Material früher bei den Systematisierungsversuchen in der Chemie eingenommen? Auch die Beantwortung dieser Frage gehört zu der Vorgeschichte der organischen Chemie.

Seit alters sind die Naturgegenstände auf drei verschiedene Reiche zurückgeführt worden: auf das Mineralreich, das Pflanzenreich und das Tierreich. Diese Einteilung kam aber anfangs für Stoffe, die der Gegenstand chemischer Untersuchung und Behandlung wurden, nicht zum Ausdruck. Nicht der Ursprung des Stoffes aus diesem oder jenem Naturreich, sondern gewisse äußere Eigenschaften waren für ihre Klassifikation bestimmend[1]). Dies fand auch in den Benennungen der Stoffe Ausdruck, welche noch in heutzutage benutzten Namen zum Vorschein kommen. Zu den Ölen wurde nicht nur das gewöhnliche Öl (Olivenöl) und andere flüssige Fette, sondern auch ganz andere Stoffe mit gleichartiger Konsistenz wie Vitriolöl (Schwefelsäure) geführt. Als spirituose Stoffe wurden außer Alkohol (*spiritus vini*) auch Zinnchlorid (*spir. fumans Libavii*), Ammoniak (*spir. cornu cervi*), Salpetersäure

---

1) Siehe Schorlemmer, Ursprung und Entwickelung der organischen Chemie. Braunschweig 1889. S. 8.

(*spir. nitri*), Salzsäure (*spir. salis*) usw. betrachtet. Die Benennung Butter findet man auch bei Metallverbindungen weicher Konsistenz wieder, wie die Namen *butyrum zinci* (Zinkchlorid), und *butyrum antimonii* (Antimonchlorid) zeigen. Als Salze wurden nicht nur die Verbindungen, die jetzt diesen Namen tragen, bezeichnet, sondern alle farblosen, in Wasser löslichen Stoffe mit ausgeprägtem Geschmack. Eine Gruppierung der Stoffe nach ihren äußeren Eigenschaften war um so natürlicher, als sie mit der theoretischen Anschauungsweise im Einklang stand. Sowohl die aristotelischen und die alchemistischen Elemente, als auch die iatrochemischen Grundstoffe repräsentierten gewisse allgemeine Eigenschaften oder Zustände der Materie. Man glaubte, daß die Ähnlichkeiten in äußeren Eigenschaften von einer Übereinstimmung in der Zusammensetzung bedingt würden. Wie aus dem schon Erwähnten hervorgeht, wurden alle Körper einheitlich aufgefaßt, und dabei war es ganz belanglos, ob sie zu den mineralischen Stoffen gehörten oder aus der organischen Natur stammten.

Es mag dahingestellt bleiben, wann in der chemischen Literatur eine Einteilung der Stoffe nach ihrer Abstammung aus den verschiedenen Naturreichen zum ersten Male hervortritt. Eine solche kommt indessen schon im Jahre 1618 in Mylius' „Basilica chemica" zur Anwendung, ein Werk, welches sieben Bücher umfaßt, von denen die drei ersten die Metalle behandeln, das vierte die Edelsteine, das fünfte die Mineralien, das sechste die Pflanzen und das siebente die Tiere. In dem Buch über die Pflanzen wird in den vier ersten Kapiteln über Wasser, Wein, Essig und Zucker berichtet, die übrigen behandeln das Verhalten und die Produkte einzelner Pflanzen vom chemischen und medizinischen Gesichtspunkte aus.

Im Jahre 1675 veröffentlichte Lemery sein berühmtes Lehrbuch „Cours de Chymie", welches, fast ein ganzes Jahrhundert allgemein angewendet, in 13 Auflagen erschien, die letzte 1756, und in verschiedene Sprachen übersetzt wurde. Die Aufgabe der Chemie besteht nach ihm darin, die verschiedensten Substanzen kennen zu lernen, die „dans une mixte" vorkommen, womit er alle Naturprodukte versteht, welche er in drei Gruppen: Mineralien, Pflanzen und Tiere, einteilt. Zu der erstgenannten zählt er die sieben Metalle, die Mineralien, die Gesteine und die Erden, zur zweiten, wie er sagt, „die Pflanzen, Gummiarten, Harze, Schwämme, Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose und alle anderen

Stoffe, die im Pflanzenreiche vorkommen". In der dritten Abteilung behandelt er die Tiere und was zu ihnen gehört, wie ihre verschiedenen Teile und Exkremente. Die Abteilung von den Pflanzen enthält 24 Kapitel, welche folgendes behandeln: Zucker, Wein, Weinstein, Seife, Manna, Opium, Terpentin, Benzoe, Campher, Papier, Tabak, und die Beschreibung verschiedener Pflanzen oder Blumen, Früchte und Wurzeln, aus denen chemisch oder medizinisch wirksame Stoffe dargestellt werden können. Der tierchemische Teil bietet weniger Mannigfaltigkeit, ist aber nicht weniger bunt. Im ersten Kapitel wird die Wiper, ihr Gift, die Mittel gegen ihre Bisse und die Produkte der Destillation der Schlange, die medizinische Verwendung fanden, behandelt. In dem zweiten Kapitel wird der Harn und alles was damit zusammenhängt, berücksichtigt, unter anderem die Bereitung des Phosphors und dessen Eigenschaften. Auch die übrigen „Phosphorarten" oder die phosphoreszierenden Körper, z. B. Bologneserstein (Schwerspat), der beim Glühen mit organischen Stoffen eine selbstleuchtende Masse, Leuchtstein, liefert, werden hier erwähnt. In den folgenden Kapiteln werden Hirschhorn, das menschliche Kranium, das Gehirn sowie Honig und Wachs besprochen.

Durch das Streben nach Konsequenz in bezug auf das Einteilungsprinzip wurde Lemery veranlaßt, z. B. unter Weinstein auch den Rückstand bei dessen Destillation (sel fix de tartre) zu behandeln; d. h. er zählt Kaliumcarbonat und daraus bereitete andere Kaliumsalze zu den Pflanzenstoffen. Andererseits wird zwar über die Essigsäure unter den Pflanzenprodukten berichtet, aber z. B. ihr Bleisalz und die daraus durch Destillation erhaltenen flüchtigen Produkte (Aceton) finden unter den mineralischen Stoffen Platz. Als Fossil wird der Bernstein und die aus demselben erhaltene Säure auch unter den letztgenannten behandelt.

Während der folgenden Zeit wurde überhaupt dieser Einteilung gefolgt, so z. B. von Boerhave in seinen schon erwähnten „Elementa chemiae". Dieses Werk war zwar kein systematisch aufgestelltes beschreibendes Lehrbuch, sondern es bezweckte, aus der Darstellung einer großen Anzahl Versuche die für die chemischen Kenntnisse nötigen Schlüsse zu ziehen. Er ordnete die Versuche in drei Gruppen; die ersten bezogen sich auf Pflanzen, die zweiten auf Tiere und die dritten auf Mineralien. Diese Einteilung stimmte indessen nicht mit der herrschenden Theorie überein, welche alle brennbaren Stoffe, als denselben Bestandteil, das Phlogiston, enthaltend, zusammengehörend ansah. Deswegen

findet man auch in vielen Lehrbüchern der phlogistischen Zeit z. B. den Schwefel, die Kohle, die Fossilien und die Pflanzenharze, die Pflanzenöle, die Tierfette und den Campher zur selben Körpergruppe gezählt.

Als Lavoisier die richtige Erklärung des Verbrennungsprozesses gefunden und eine Anzahl organischer Verbindungen der Verbrennungsanalyse unterworfen hatte, zog er den Schluß, daß die vegetabilischen Stoffe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, während die animalischen außerdem Stickstoff und zuweilen auch Phosphor enthalten. Er nennt die erstgenannten „les principes vraiment constitutifs des vegetaux", weil sie nie in einer Pflanzensubstanz fehlen. Mit Klarheit und Präzision entwickelte er auch auf diesem Gebiete seine Ansichten in seinem „Traité de Chimie" (1789), welches, von Hermbstädt ins Deutsche übersetzt, unter dem Titel „System der antiphlogistischen Chemie" (1792) erschien. Lavoisier betrachtete die organischen Sauerstoffverbindungen als Oxyde von Radikalen, die, in Gegensatz zu den Verhältnissen auf dem Gebiete der mineralischen Stoffe überhaupt, aus wenigstens zwei Elementen zusammengesetzt sind. Er äußert sich darüber: „J'ai déja fait observer, que dans le règne minéral, presque tous les radicaux oxydables et acidifiables étaint simples, que dans le règne végetal, au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'en existait pas qui ne fussent composés aux moin de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissaient, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases." Der Unterschied zwischen den verschiedenen oxydierten organischen Verbindungen liegt nach ihm entweder in der Anzahl der Elemente in der Basis, in ihren gegenseitigen quantitativen Verhältnissen oder in der Sauerstoffmenge, mit der das Radikal sich verbunden hat. In dieser Weise, sagt er, können alle die vielen verschiedenen Varietäten erklärt werden, welche die Natur hier darbietet, und man soll sich nicht wundern, wenn es gelingen würde, die verschiedenen Pflanzensäuren ineinander zu überführen. In seiner Zusammenstellung der organischen Säuren behält er ihre Einteilung in Pflanzensäuren und animalische Säuren bei. Von den erstgenannten waren 13, von letzteren 6 bekannt. Er schließt von den animalischen Säuren die Phosphorsäure aus, bringt aber die Blausäure (*acide prussique*), welche Scheele (1782) entdeckt hatte, in die Gruppe derselben. Die Ausschließung der Phosphorsäure geschah indessen nicht aus dem Grunde, weil sie Kohlenstoff nicht enthält, sondern weil sie

in allen Reichen der Natur vorkommt. Die Blausäure wurde zu den animalischen Säuren gezählt wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit der tierischen Substanz. Obgleich Lavoisier die vegetabilischen und animalischen Stoffe von den mineralischen trennte, stellte er sie doch nicht als eine besondere Abteilung der Chemie auf.

Während man früher die Stoffe als einen Ausdruck einer Gemeinsamkeit der Zusammensetzung nach ihren äußeren physikalischen Eigenschaften gruppierte, trat jetzt, nach der Neugestaltung der Chemie durch Lavoisier, ein Streben hervor, die chemisch gleichartigen Körper unabhängig von ihrem Auftreten in der Natur oder ihrer Abstammung zusammenzuführen, und folglich die organischen Verbindungen mit den anorganischen zu amalgamieren. Dies wurde aber nicht mit vollständiger Konsequenz durchgeführt. Es war das auch zu dieser Zeit nicht möglich, denn die meisten Verbindungen aus dem Pflanzen- und Tierreich waren ihrer Natur nach nicht klargestellt, auch kannte man keine entsprechenden Verbindungen unter den anorganischen Körpern. Schon in Fourcroys „Philosophie chimique" (1792) findet man die organischen Säuren unter die übrigen Säuren, als solche mit zusammengesetztem Radikal (Kohlenwasserstoffradikal), eingeordnet, während die anderen organischen Stoffe für sich behandelt und in Pflanzen- und Tierstoffe eingeteilt wurden. Denselben Gesichtspunkten folgte auch Scheerer in seinem „Grundriß der Chemie" (1800), mit dem Unterschied, daß er die übrigen organischen Stoffe außer den Säuren in einem gemeinsamen Kapitel: „Organisierte Körper" behandelte, weil sie dieselben elementaren Bestandteile enthielten. „Nur zeichnen sich," sagt er, „die tierischen Körper dadurch vor den vegetabilischen Körpern aus, daß sie vorzüglich Stickstoff und Phosphor enthalten."

Einen Schritt weiter tat Girtanner in seinen „Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie" (1801). Hier werden alle organischen Verbindungen, sowohl Pflanzen- als Tierstoffe, unter der allgemeinen Abteilung zusammengesetzter Körper behandelt, d. h. Stoffe mit zusammengesetztem Radikal, wozu auch eine Anzahl anorganischer Verbindungen gerechnet wurde. Versuche in derselben Richtung wurden auch von anderen Chemikern gemacht und wir werden später darauf zurückkommen. Eine solche Anordnung war aber viel zu künstlich, um sich einbürgern zu können. Nicht nur die große Zahl der organischen Verbindungen, sondern vielmehr ihre eigenartige Natur und ihr kompliziertes chemisches

Verhalten erforderte eine Behandlung für sich, entweder in einem Zusammenhang oder, wie man es anfangs tat, in zwei Gruppen, vegetabilische und animalische Stoffe. Speziell das Einfügen der organischen Säuren unter die übrigen Säuren war verhältnismäßig einfach und natürlich, solange sie nicht sehr zahlreich waren. Dieser Anordnung wurde z. B. von Berzelius in seinem ersten in schwedischer Sprache erschienenen Lehrbuch (1808) gefolgt. Noch in den viel später auch deutsch herausgegebenen Auflagen behandelt er einen Teil der organischen Säuren im Zusammenhang mit den anorganischen, aber er motiviert dies mit praktischen Gründen. „Eigentlich", sagt er, „gehören sie nicht hierher; weil indessen das Studium der unorganischen Chemie die Bekanntschaft mit mehreren derselben nötig macht, so werde ich die vorzüglichsten davon anführen."

Eine besondere Aufmerksamkeit beansprucht Fourcroys großes Werk „Système des connaissances chimiques", welches im Jahre 1801 in zehn Bänden erschien, das umfassendste und zugleich theoretisch klarste Lehrbuch der Chemie auf der Basis der neuen Anschauungsweise. Hinsichtlich der systematischen Anordnung des chemischen Stoffes, hebt der Verfasser hervor, wie man bis jetzt dem Wege gefolgt sei, welchen die Naturgeschichte angewiesen habe. „Il ne lui était pas permis encore de voler, pour ainsi dire, de ses propres forces, et de s'élancer sans guide ou sans appui dans la connaissance des êtres." Je mehr die Chemie sich entwickelt, je mehr die chemischen Kenntnisse wachsen, um so notwendiger, meint Fourcroy, wird es für die Wissenschaft, auch darin ihrer eigenen Methode zu folgen, ihre eigene Systematik zu schaffen. Wenn diese zum Teil mit der naturgeschichtlichen Einteilung der Körper zusammenfällt, so liegt dies in der Natur der Sache selbst. Fourcroy teilt die Stoffe in acht Klassen ein, von denen die zwei letzten sämtliche vegetabilische und animalische Verbindungen umfassen, auch die organischen Säuren, die er früher im Zusammenhang mit den übrigen Säuren behandelt hatte. Diese unterscheiden sich von den mineralischen Stoffen nicht nur durch ihre Relationen zu der organischen Natur, sondern auch durch verwickeltere Zusammensetzung und mehr wechselnde Veränderungen. Sie sind deswegen auch weniger gekannt als die übrigen chemischen Verbindungen. Trotz der Fortschritte, welche die vegetabilische Analyse während der letzten Zeit gemacht, sei noch viel zu tun bis allgemeine Resultate gewonnen werden — „dans cette belle partie de la science".

Ferner wies Fourcroy darauf hin, daß, obgleich die hierher gehörigen Verbindungen von einer geringen Anzahl Grundstoffe zusammengesetzt werden, von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und zuweilen auch Stickstoff, Schwefel, Phosphor usw., sie doch eine unendliche Variation zeigen. Besonders bei den Pflanzenstoffen hebt er hervor, daß sie, im Gegensatz zu den mineralischen Stoffen, nicht synthetisiert werden können, was, soviel man weiß, der Pflanze und ihren Organen vorbehalten sei. „C'est encore en chimie impossible de fabriquer une matière végétale, quoi qu'il ne soit pas défendu d'éspérer qu'on pourra y par venir.“

Fourcroy macht einen bestimmten Unterschied zwischen der Pflanzensubstanz im allgemeinen und „composés organiques végétaux“, welche die chemischen Verbindungen sind, zu denen man vermittelst der vegetabilischen Analyse gelangen kann. Dieses sind die näheren Bestandteile der Pflanze (principes de végétaux ou materiaux immediates), die ihrerseits aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Stickstoff usw. zusammengesetzt sind. Es sind diejenigen, die die vegetabilische Chemie vor allem zu behandeln hat, und nicht die Pflanzensubstanzen im allgemeinen, obgleich zwar nach Fourcroy auch die chemischen Vorgänge im Pflanzenorganismus (die physiologische Chemie der Pflanzen) zu diesem Teil der Chemie gehört. Die näheren Bestandteile der Pflanzen behandelt Fourcroy gruppenweise, nicht wie früher im Zusammenhang mit den Pflanzen, aus denen sie gewonnen waren. Hier machte er sich vollkommen frei von der naturgeschichtlichen Systematik. Er ordnet diese Verbindungen in 16 Gruppen, unter welchen Zucker, Eiweiß, Pflanzensäuren, Extraktivstoffe, Stärke, Gluten, Farbstoffe, fette Öle, flüchtige Öle, Wachs, Harz, Gummi, Kautschuk, Holz und Korksubstanz zu erwähnen sind. In jeder Gruppe wird über die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der zur Gruppe gehörenden Stoffe und über ihre verschiedenen Arten (Varietäten) berichtet. Für sich werden die Körper behandelt, welche durch spontane Zersetzung der Pflanzensubstanz entstehen, vor allem die Gärungsprodukte und die fossilen Stoffe organischen Ursprungs.

Die Behandlung der animalischen Stoffe bietet weniger Interesse dar. Fourcroy meint zwar, daß die Aufgabe hier derjenigen der vegetabilischen Chemie gleicht, und im Isolieren und im Studium der näheren Bestandteile der animalischen Substanzen bestehe. Darauf müsse sich die Systematisierung gründen. Aber weil diese Stoffe nur sehr unvollständig bekannt waren und nur

einen geringen Teil der animalischen Substanzen umfaßten, findet er es angemessener, hier einer naturgeschichtlichen oder physiologischen Anordnung des Materials zu folgen. In den verschiedenen Kapiteln werden also nur die Lymphe, die Gewebe des Körpers, die Milch, die Galle, der Harn usw. sowie die Stoffe verschiedener Tierfamilien oder Arten behandelt, welche chemisches Interesse besitzen.

Die organische Chemie hatte zwar noch nicht ihre rechte Begrenzung gefunden und dies nicht nur, weil die vegetabilischen und animalischen Stoffe voneinander getrennt waren, sondern auch weil die physiologische Chemie einen integrierenden Teil derselben ausmachte. Aber vor allem durch den mit klarer Einsicht und Konsequenz durchgeführten Unterschied zwischen der eigentlichen (organisierten) Pflanzensubstanz und deren näheren Bestandteilen, den organischen vegetabilischen Verbindungen, und durch deren Systematisierung trug diese Arbeit Fourcroys sehr zu der Gestaltung bei, welche das Lehrgebiet während der darauf folgenden Dezennien erhielt.

Seit dem Ende des 18. Jahrhunderts findet man die Benennung „organische Stoffe“ vor. Bergman ist wohl der erste gewesen (1780), der zwischen „organischen“ und „unorganischen“ Stoffen unterschied. Die Benennung „Organische Chemie“ als die Chemie der vegetabilischen und animalischen Stoffe wurde, wie es scheint, zuerst von Berzelius im Gegensatz zu der anorganischen Chemie gebraucht. Als er die erste Auflage seines Lehrbuches der Chemie in schwedischer Sprache herausgab (1808 bis 1812), war es seine Absicht, auch die organischen Verbindungen hier zu behandeln, aber er verzichtete darauf. Er äußert sich darüber in den Vorworten des zweiten Teiles: „Die organische Chemie ist eine so ganz eigenartige Wissenschaft, daß der Chemiker bei dem Übergang von der Untersuchung der unorganischen Natur zu der der organischen auf ein ihm ganz fremdes Feld gerät. Die Lehre von den chemischen Proportionen, welche bei den Grundstoffen der unorganischen Natur wahrgenommen werden, zusammen mit der Lehre von der Elektrizität als chemisches Agens wird nach und nach ein helleres Licht auf die organische Chemie werfen; aber es ist momentan unmöglich, das Resultat der Untersuchungen in dieser Hinsicht vorauszusagen. Die organische Chemie befindet sich ganz an einem ähnlichen kritischen Wendepunkt, wie es die Lehre von den Metallen war, als der erste Teil erschien. Obgleich ich zwar nicht zu hoffen

wage, mit derselben Leichtigkeit zu einem entscheidenden Resultat auf diesem Gebiete zu kommen, wie auf dem der Metalle, so glaube ich jedoch, das Herausgeben der Lehre von der organischen Chemie aufschieben zu müssen, bis wir wenigstens einige zuverlässige Resultate von den Untersuchungen über die Grundgesetze der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und das Verhältnis zwischen ihren unorganischen Grundstoffen gewonnen haben.“

Dieser Aufschub dauerte lange, bis zum Jahre 1827. Während dieser Zeit hatte die organische Chemie bedeutende Fortschritte gemacht. So z. B. führte Chevreul in den Jahren 1811 bis 1823 die Untersuchungen über die Fette aus, welche ihre Zusammensetzung als Ätherderivate der fetten Säuren und dem Glycerin klarlegten. Die erste vegetabilische Salzbase, das Alkaloid Morphin, wurde 1817 von Sertürner dargestellt, und dieser Entdeckung folgten bald andere ähnliche. Dadurch wurde eine ganz neue Art organischer Verbindungen bekannt, und andere Untersuchungen und Entdeckungen auf diesem Gebiete waren gefolgt. Von noch größerer Bedeutung aber war die Feststellung der quantitativen Elementarzusammensetzung einer großen Anzahl organischer Verbindungen und die Anwendung der Lehre von den konstanten und multiplen Proportionen, also die atomistische Betrachtungsweise, auf diesem Gebiete. Das Verdienst darum kommt in erster Linie Berzelius zu. Er hatte offenbar auf die Lösung dieser Frage hingezielt, als er die Zeit als eine kritische Periode für die organische Chemie bezeichnete.

Der Teil des Lehrbuches von Berzelius, der die organischen Verbindungen umfaßte, erschien, wie schon erwähnt, im Jahre 1827, gleichzeitig schwedisch und deutsch (von Wöhler übersetzt). In der schwedischen Auflage ist diese Abteilung mit einem besonderen Titelblatt „Lehrbuch der organischen Chemie“ versehen, weil, wie der Verfasser in den Vorworten sagt, „die Chemie der organischen Körper als ein Ganzes für sich betrachtet werden kann“. Dieser Abschnitt ist in der Tat ein von den ersteren Abteilungen „unabhängiges Lehrbuch der organischen Chemie“.

Berzelius legte also seine ordnende Hand auf das schon reichhaltige, aber wissenschaftlich nur wenig bearbeitete Material der organischen Chemie. Er äußert sich selbst über diese Arbeit in einem Briefe an Mitscherlich[1]):

---

[1]) Mitscherlichs Sammlung. Deutsches Museum München.

„Ich habe gerade in diesen Tagen die Redaktion der Pflanzenchemie beendigt. Ich habe mir viel Mühe gegeben, um Ordnung hineinzubringen. Wir wollen sehen, wie mir dies gelungen ist. Die bisher befolgte Weise, die Produkte der organischen Natur ganz wie die der unorganischen aufzustellen und zu behandeln, ist die vornehmlichste Ursache der Unordnung in der Pflanzenchemie und die Schwierigkeit, die Details derselben klar aufzufassen und im Gedächtnis zu behalten. Die vegetabilische Chemie ist ein höchst interessantes und reiches Feld für den Chemiker, der, mit der unorganischen Chemie gründlich bekannt, sich ausschließlich mit der Pflanzenchemie beschäftigt, aber solange dieselbe von solchen Männern wie Runge, Chevallier, Lassaigne u. a. bearbeitet wird, bleibt sie ein Gehäufe von wenigen interessanten, mit falschen Ansichten und unrichtigen Beobachtungen verbundenen Tatsachen.“

Wie aus einer oben erwähnten Äußerung Berzelius' (1812) hervorgeht, erwartete er, daß die Lehre von den bestimmten Proportionen der Grundstoffe auch auf die organischen Verbindungen Licht werfen würde. Ein Jahr früher hatte er schon ausgesprochen, daß es den Anschein habe, als fügten sie sich nicht nach den Gesetzen, welche in dieser Hinsicht für die unorganischen Verbindungen geltend waren, daß er aber diese Frage einer eingehenden Untersuchung unterziehen würde. Als Material wandte er die scheinbar verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Pflanzensäuren an. Wir werden später zu diesen wichtigen Untersuchungen zurückkommen, deren Ausführung eine genau ausgearbeitete analytische Methode erforderte. Hier soll nur erwähnt werden, daß Berzelius schon im Jahre 1814 behauptete, die Frage in positiver Richtung gelöst zu haben. Nachdem er für sieben organische Säuren den Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vorgelegt hatte, sagt er: „Diese Zahlen lassen für den ersten Augenblick keine Übereinstimmung mit den bestimmten Proportionen der unorganischen Natur ersehen; wenn man sie aber nach der Lehre von den chemischen Volumen berechnet oder, was schließlich auf dasselbe hinauskommen würde, nach Daltons Atomentheorie, so ergeben sich einfache Verhältnisse zwischen den so ausgedrückten Quantitäten der verschiedenen Elemente.“ Etwas später spricht er die Überzeugung aus, daß die atomistische Theorie („Corpusculartheorie“) die einzige sei, die eine befriedigende Erklärung der Zusammensetzung der organischen Verbindungen ermögliche, welche infolgedessen auch durch chemische Formeln ausgedrückt werden könnten.

In dem dritten Teile seines Lehrbuches, das im Jahre 1818 erschien, widmet Berzelius den chemischen Proportionen ein besonderes Kapitel und äußert hinsichtlich ihres Hervortretens in der organischen Natur unter anderem folgendes:

„In der organischen Natur sind die Gesetze, welche die Möglichkeit der Verbindungen der Atome unter sich beschränken, ganz anders beschaffen und erlangen eine solche Mannigfaltigkeit in den Verbindungsverhältnissen, daß man beinahe sagen kann, bestimmte Proportionen existieren dort nur in der Weise, daß jeder Körper mit unveränderlich gleichen Eigenschaften immer die gleiche Zusammensetzung besitzt. Dagegen kann eine unendliche Anzahl Verbindungsgrade dort vorkommen, welche in der unorganischen Natur keine Analogien finden.“

Berzelius betont weiter den bemerkenswerten Umstand, daß nur wenige Elemente sich nach dem Prinzip für die Zusammensetzung der organischen Natur verbinden können. Die übrigen Elemente sind von der organischen Natur ausgeschlossen. Die Ursache davon ist uns unbekannt und bleibt es wahrscheinlich immer. Eine andere Eigentümlichkeit ist, daß bei der Bildung zusammengesetzter organischer Atome erster Ordnung (Moleküle) immer drei oder mehrere von diesen Elementen zusammentreten, ohne daß ein Gesetz die relative Anzahl der Atome innerhalb gewisser Grenzen beschränkt. Man kann deshalb, sagt er, „als ein Hauptprinzip der organischen Bildung annehmen, daß zusammengesetzte Atome mindestens drei Elemente enthalten, welche dann Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, daß ihre Atome sich in einer beliebigen relativen Anzahl verbinden können und daß keine Verbindung nur ein einziges Atom von einem dieser Elemente enthalten muß, wie dies in unorganischen Körpern der Fall ist“.

Berzelius teilte die organischen Atome erster Ordnung in zwei Klassen ein. In die erste reihte er diejenigen ein, in denen die Anzahl einfacher Atome gering ist, so daß, wenn ein Atom von einem Elemente weggedacht wird, die Zusammensetzung wesentlich verändert ist und eine ganz verschiedenartige Verbindung entsteht. Zu derartigen Verbindungen gehören die gewöhnlichen Pflanzensäuren. Die Citronensäure und die Bernsteinsäure unterscheiden sich voneinander in der Zusammensetzung nur durch ein Atom Sauerstoff, die Essigsäure von der Bernsteinsäure durch zwei Atome Kohlenstoff usw. „Die andere Klasse dagegen“, fährt er fort, „enthält Körper, die aus einer recht großen Anzahl einfacher Atome zusammengesetzt sind, so daß, wenn eins oder mehrere

Atome von einem Element weggenommen oder hinzugefügt werden, der Unterschied in der Zusammensetzung gering wird. Der Körper, der dabei entsteht, gleicht zwar dem veränderten in vielen Eigenschaften, er unterscheidet sich aber doch in einiger Hinsicht so sehr davon, daß man sieht, daß beide nicht mehr absolut dieselben Körper sind. Durch geringe Veränderungen in der Zusammensetzung entstehen dann geringe Veränderungen in den Eigenschaften und ganze Reihen können von gleichartigen Körpern gebildet werden, welche im allgemeinen Charakter sich gleichen, aber in unbedeutenderen Beziehungen sich scheiden, wie Spezies von denselben Genera. Auf diese Weise haben wir Spezies von demselben Genus Zucker, von Gerbstoff, von flüchtigen und fetten Ölen usw., und die kleinen Unterschiede im Charakter zwischen jedem Spezies wären nicht denkbar, wenn die entsprechenden kleinen Unterschiede in der Zusammensetzung nicht möglich wären.“

Schließlich äußert Berzelius, „daß, wenn organische Atome mit unorganischen Atomen erster Ordnung sich verbinden, so geschieht dies, soweit unsere Erfahrung reicht, nach denselben Gesetzen, nach denen die unorganischen Atome erster Ordnung sich miteinander vereinigen.“ „Die organischen Atome folgen in ihren Verbindungen unter sich denselben Beschränkungsgesetzen wie die zusammengesetzten unorganischen Atome und stellen also gleiche Phänomene von bestimmten Proportionen, wie die unorganische Natur, dar. Es ist nur in der Bildung der Atome erster Ordnung, wo die Möglichkeiten der Verbindungen in der organischen Natur sich bis ins Unendliche erstreckt.“

Durch die Feststellung der Gültigkeit der bestimmten Proportionen auch bei den organischen Verbindungen wurde ein sicherer Grund für die Einsicht über ihre Elementarzusammensetzung gelegt. Aus dieser Einsicht ging einerseits hervor, daß sie, wie man zwar vermutet, aber nicht früher mit Sicherheit bewiesen hatte, wirkliche chemische Verbindungen sind, im selben Sinne, wie es die unorganischen waren, andererseits entwickelte sich aus derselben nach und nach eine immer klarere Vorstellung von den Ursachen ihrer besonderen Natur und ihrer verwickelten Zusammensetzungsverhältnisse.

In seinem im Jahre 1827 erschienenen Lehrbuch drückt Berzelius die Eigentümlichkeiten, welche die organischen Verbindungen in bezug auf Zusammensetzung zeigen, in folgenden drei Sätzen aus: 1. Nur eine geringe Anzahl Elemente kann in

die organische Zusammensetzung eintreten, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, bisweilen auch kleine Mengen von Schwefel, Phosphor, Chlor, Fluor, Eisen, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. 2. Zusammengesetzte Atome erster Ordnung (Moleküle) enthalten hier im allgemeinen mehr als zwei Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder diese drei mit Stickstoff). 3. Diese drei oder vier Elemente sind in solcher Weise verbunden, daß keins von ihnen mit nur einem Atom vorhanden zu sein braucht, woraus folgt, daß die zusammengesetzten organischen Atome dem Volumen nach größer als die unorganischen sind. In einem anderen Zusammenhange sagt er (1825): „Der Unterschied zwischen den Erzeugnissen der unorganischen und der organischen Natur besteht eigentlich darin, daß in der unorganischen Natur alle oxydierten Körper ein einfaches Radikal haben, dagegen organische Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen. Eine Säure mit zusammengesetztem Radikal will daher ebensoviel bedeuten, als eine Säure organischen Ursprunges, sie mag übrigens aus dem Tier- oder Pflanzenreich abstammen.“ „Aber diese Verhältnisse der Zusammensetzung sind gleichwohl nicht ohne Einschränkung. Gleichwie die Elemente der unorganischen Natur bisweilen, und in seltener stattfindenden Verbindungen, die Verbindungen der organischen Natur darin nachahmen, daß sich z. B. zwei Atome von einem Element mit drei oder fünf Atomen von einem anderen zu einem zusammengesetzten Atom der ersten Ordnung vereinigen können, so ist es in der organischen Natur bisweilen der Fall, daß ein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung nur aus zwei Elementen besteht.“ So enthalten viele flüchtige Pflanzenöle nur Kohlenstoff und Wasserstoff, aber dann von jedem dieser Elemente nicht eins, sondern viele Atome.

Wir haben die Äußerungen Berzelius’ über die organischen Stoffe und die organische Chemie einigermaßen ausführlich wiedergegeben, weil sie von autoritativster Seite unserer Wissenschaft zu dieser Zeit herrühren und weil sie für die damals geltende Anschauungsweise teils typisch, teils normgebend waren. Wie aus dem Angeführten hervorgeht, unterscheiden sich, nach Berzelius, die organischen Verbindungen von den unorganischen durch gewisse Eigentümlichkeiten in ihrer Zusammensetzung, welche unter anderem ihren Ausdruck in einer mindestens ternären Zusammensetzung und in einem größeren Volumen des zusammengesetzten Atoms (höherem Molekulargewicht) findet.

Innerhalb dieses Rahmens fanden die Kohlenwasserstoffe ungezwungen nicht Platz, und die früher bekannten unter ihnen (Sumpfgas und ölbildendes Gas) wurden auch allgemein zu dem Gebiete der anorganischen Chemie gerechnet. Das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen, obgleich mit komplizierterer Zusammensetzung, in gewissen ätherischen Pflanzenölen (Terpenen) wird auch von Berzelius als eine gewisse Anomalie hervorgehoben. Weder er noch andere Chemiker suchten zu dieser Zeit die Ursache für den eigentümlichen Charakter der organischen Verbindungen in dem Kohlenstoff, obgleich dieser ein gemeinsamer Bestandteil derselben war. Dies war aber auch mit dem Wasserstoff der Fall, ja sogar, wie man damals annahm, mit dem Sauerstoff (die Kohlenwasserstoffe wurden nicht mitgerechnet), und der Sauerstoff war nicht nur von Lavoisier und seinen nächsten Nachfolgern, sondern auch von Berzelius unter den Elementen besonders hervorgehoben. Es ist kein Zufall, daß Berzelius, wenn er die organischen Elemente anführt, meistens die Ordnung Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und nicht die jetzt gebrauchte entgegengesetzte benutzt. Außerdem kam ja Kohlenstoff in typisch anorganischen Verbindungen, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure und ihren Salzen, vor, und bei ihm war also, wie es schien, der Schlüssel zu den besonderen Eigenartigkeiten der organischen Verbindungen nicht zu finden.

Wie aus den angeführten allgemeinen Betrachtungen Berzelius' hervorgeht, schien ihm die organische Chemie schon früh als ein dem anorganischen Gebiete gegenüber abgegrenztes Ganzes. Die Grenzlinie zwischen den organischen und anorganischen Verbindungen war zwar noch lange unklar. Der Unterschied ließ sich, wie Gmelin in seinem Handbuche der theoretischen Chemie (1817) sagt, „besser fühlen als definieren" — wir kommen später darauf zurück —, aber die vegetabilischen und animalischen Stoffe waren unter demselben Dache vereinigt. Von der alten naturgeschichtlichen Einteilung konnte man sich doch nicht ganz losmachen, und noch eine Zeitlang blieben die Pflanzen- und Tierchemie Unterabteilungen der organischen Chemie. Dies beruhte zum Teil darauf, daß die physiologische Chemie, welche ja in bezug auf den Pflanzen- und Tierorganismus sich ganz verschieden gestalten mußte, immer noch ein Gegenstand der Behandlung der organischen Chemie war. Die Abgrenzung zwischen den vegetabilischen und animalischen Stoffen hörte in der Chemie erst allmählich auf, indem man nach und nach fand, daß die-

selben Verbindungen sowohl im Pflanzen- als im Tierreiche vorkommen konnten. Unter den Beobachtungen und Arbeiten, die nach dieser Richtung wirkten, können Chevreuls Untersuchungen über die Fette, welche die Zusammengehörigkeit der Pflanzen- und Tierfette aufklärten, erwähnt werden, und weiter die Entdeckung der Benzoesäure als ein Bestandteil des Tierharnes sowie Döbereiners Beobachtung (1822), daß die Ameisensäure aus vegetabilischen Stoffen, wie aus Weinsäure, dargestellt werden kann, und auch andere derartige später gemachte Beobachtungen. Diese Einteilung findet sich noch in Lehrbüchern aus den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts und wurde in den Jahresberichten von Berzelius bis zu seinem Tode (1848) befolgt. In der dritten Auflage des Gmelinschen Handbuches (1848) ist sie verschwunden und zugleich der ganze physiologisch-chemische Teil der organischen Chemie der Behandlung der Phyto- und Zoochemie überlassen, welche von der organischen Chemie im engeren Sinne abgeschieden wurden. Diese soll nur die in den Pflanzen- und Tierkörpern sich vorfindenden einfachen organischen Verbindungen und ihre Derivate behandeln. Das Gebiet der organischen Chemie hatte nun eine richtigere Begrenzung erhalten.

Die Auffassung der organischen Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen kam gewissermaßen schon in einigen früher erschienenen Lehrbüchern zum Ausdruck, z. B. in Döbereiners „Grundriß der allgemeinen Chemie“ (1826) und in Mitscherlichs „Lehrbuch der Chemie“ (1834). In dem erstgenannten werden die organischen Verbindungen in einem Zusammenhang unter dem Kohlenstoff behandelt. Zuerst wird der freie Kohlenstoff besprochen, dann dessen Sauerstoffverbindungen, zu denen auch die Ameisensäure und Oxalsäure (kohlige Säure) gezählt werden, weiter Zucker, Stärke usw. als Verbindungen von Kohlenstoff mit „polarisiertem Wasser“ und die übrigen Verbindungen, die Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, wie Alkohol, zusammengesetzte Äther, Äther, Essigsäure und die übrigen Säuren, und schließlich die Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs, das Cyan und dessen Derivate, sowie die Pflanzenbasen, als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltend. In dem Lehrbuche von Mitscherlich ist die Aufstellung teilweise dieselbe. Auch hier werden die organischen Verbindungen parallel mit den anorganischen Verbindungen behandelt, aber nicht alle in einem Zusammenhang. Er ordnet z. B. die Säuren in verschiedene Gruppen an, Sauerstoffsäuren, Wasserstoffsäuren

und Säuren, „welche aus einer Säure, die innig mit einer anderen Substanz verbunden ist, bestehen“. Bei den letztgenannten führt er z. B. die Ätherschwefelsäuren, die Naphtalinschwefelsäure usw. an.

Wöhler war gerade zu dieser Zeit mit der Herausgabe seines Kompendiums beschäftigt. Aus dieser Veranlassung schrieb er an Berzelius[1]): „Mitscherlich ist bei der Aufnahme von organischen Körpern in seinem Lehrbuche viel zu weit gegangen. Aber wie ich mich drehe und wende, weiß ich den Übelständen, die ein System so gut wie das andere hat, nicht abzuhelfen. Am Ende bleibt es am zweckmäßigsten, die alte scharfe Trennung in unorganische und organische Chemie beizubehalten, also Alkohol, Äther, Naphtalin, Benzoyl, Ätherarten, Amide aus dem unorganischen Teil wegzulassen. Freilich entsteht dann eine Inkonsequenz, wenn man die organischen Säuren darin aufnimmt. Aber könnte man auch nicht diese weglassen?“ Berzelius antwortete zustimmend und meinte, daß alle Stoffe organischen Ursprungs in die organische Chemie zu setzen wären, „sogar die Essigsäure und ihre Kameraden“. „Mitscherlichs sonst so vortreffliches Buch, sagt er, beweist am besten, welches Sammelsurium man erhält, wenn man zu schwierige Teile der organischen Chemie in die unorganische Chemie hineinzieht, deren Studium dadurch erschwert wird, ohne daß man mit der organischen besser bekannt wird. — — Hiermit glaube ich, daß die Fragen so beantwortet werden können: 1. daß keine von den organischen Verbindungen bei den unorganischen erwähnt wird, 2. daß man sie als Oxyde von zusammengesetzten Radikalen betrachtet, denn alles andere läßt Platz für arbiträre Ansichten, und 3. daß jede Verbindung in dem System für die organische Chemie an der Stelle placiert wird, wo sie das Interesse des Lernenden am meisten erweckt.“

Das zuletzt Angeführte bezieht sich allerdings weniger auf den Begriff der organischen Chemie als auf eine zweckmäßige Behandlung der hierher gehörigen Verbindungen, aber solche praktische Gesichtspunkte haben tatsächlich auf die Gestaltung des Lehrgebietes Einfluß ausgeübt.

In dem schon erwähnten Handbuche von Gmelin (1848) wird der Kohlenstoff als der einzige wesentliche Bestandteil der organischen Verbindungen angesprochen. Jedes der übrigen Elemente kann in einer einzelnen organischen Verbindung fehlen, aber keine Verbindung, welche nach allen ihren Verhältnissen den Namen

---

[1]) Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler. Herausgegeben von O. Wallach. Leipzig 1901.

einer organischen verdient, ist frei von Kohlenstoff. „Man könnte", sagt er weiter, „die organischen Verbindungen einfach als die Verbindungen des Kohlenstoffs definieren", aber dann müßte man auch die bisher als unorganisch angesehenen, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Gußeisen usw., zu ihnen rechnen. Nimmt man aber ihre Zusammensetzung in Betracht, so kann man sagen, daß „die organischen Verbindungen alle einfache Verbindungen sind, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten". Diese Definition schloß die obengenannten Verbindungen aus, dagegen Sumpfgas, Methylalkohol, Ameisensäure, Cyan usw. ein, weil das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleich 6 angenommen wurde. Als man aber fand, daß dieses Atomgewicht verdoppelt werden muß, und daß Kohlenoxyd, Kohlensäure usw. dieselbe Menge Kohlenstoff im Molekül enthalten wie die einfachsten organischen Körper, hielt Gmelins Definition nicht mehr Stich.

Gerhardt enthielt sich in seinem großen Lehrbuche der organischen Chemie einer bestimmten chemischen Definition des Begriffes organischer Verbindung. Als die Aufgabe der organischen Chemie bezeichnet er die Erforschung der Zusammensetzung und Umwandlungen „der organischen Verbindungen außerhalb des lebenden Organismus".

Erst in dem Lehrbuche von Kekulé (1859) finden wir die richtige Begrenzung und richtige Auffassung von dem Gebiete der organischen Chemie. „Wir definieren", sagt er, „die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Wir sehen dabei keinen Gegensatz zwischen organischen und unorganischen Verbindungen. Das, was wir mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnen und was man zweckmäßiger Chemie der Kohlenstoffverbindungen nennen würde, ist vielmehr nur ein spezieller Teil der reinen Chemie, den wir deshalb besonders abhandeln, weil die große Anzahl und die besondere Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen ein spezielles Kennenlernen derselben nötig erscheinen läßt." Diese Auffassung ist bestehen geblieben. Die vollständige Trennung der Kohlenstoffverbindungen von denen der übrigen Elemente ist nie mit strengster Konsequenz durchgeführt worden.

III.

Eigentümlichkeit der organischen Verbindungen nach Berzelius. Lebenskraft. Wöhlers Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffs. Die Ansichten über die organische Synthese. Berzelius, Liebig, Gerhardt.

„Ohne Kenntnis der chemischen Kräfte kann die Natur der Lebenskraft nicht ergründet werden." Liebig.

Wir kehren nun zu Berzelius zurück. Nachdem er in seinem Lehrbuch den Unterschied zwischen den Phänomenen in der anorganischen und der lebenden Natur auseinandergesetzt hatte, äußerte er: „Die unorganischen Elemente der organischen Körper können zwar auch nicht vernichtet werden, aber das eigentliche Wesen dieser Körper wird unwiederbringlich zerstört. — — Das Wesen des lebenden Körpers ist folglich nicht in seinen unorganischen Elementen begründet, sondern in etwas anderem, welches die unorganischen, für alle lebende Körper gemeinschaftlichen Elemente zur Hervorbringung eines gewissen, für jede besondere Art bestimmten und eigenen Resultates disponiert."

„Dieses Etwas, welches wir Lebenskraft nennen, liegt gänzlich außerhalb der unorganischen Elemente und ist nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften, wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität u. a. m., aber was es ist, wie es entstehe und endige, begreifen wir nicht."

„Von chemischer Seite betrachtet, ist der lebende Körper eine Werkstätte chemischer Prozesse, die durch eigene, für die Beschaffenheit des hervorzubringenden Produktes eingerichtete Instrumente ausgeführt werden, von welchen jedes einzelne den Namen Organ bekommt. Davon hat die lebende Natur den Namen organische bekommen, eine Benennung, welche wir auch auf die Überreste und Produkte lebender Körper so weit ausdehnen, bis sie endlich ihre Elemente ganz und gar und nur nach Art der unorganischen Natur vereinigt haben."

Und diese Überreste oder Produkte der lebenden Körper tragen noch das Gepräge ihrer Abstammung. Solange sie unter dem Einflusse des Lebens stehen oder in denjenigen Verbindungen gehalten werden, in welche sie durch den organischen Prozeß gebracht wurden, zeigen sie eine merkwürdige Veränderung in der chemischen Natur selbst und den Eigenschaften ihrer Elemente. In der anorganischen Natur treten die elektrochemischen Eigenschaften der Elemente in ihren Verbindungen immer in bestimmter Weise deutlich hervor. Ganz anders bei den organischen Verbindungen. Hier sind, wie Berzelius sagt, „aus gleichen Elementen zusammengesetzte Körper so ungleich in chemischen Eigenschaften, daß sie, von einem gleichen Gesichtspunkte aus betrachtet, unmöglich als aus denselben Elementen gebildet angesehen werden könnten". So z. B. besteht Zucker, Gummi usw. aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff. Keiner von diesen Körpern hat die Eigenschaften von Säure oder Base, oder sie haben sie wenigstens in einem so geringen Grade, daß diese Eigenschaften nicht ohne besondere Umstände hervorgerufen werden können. Essigsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ameisensäure u. a. bestehen ebenfalls aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff, aber diese sind starke Säuren, die in der unorganischen Natur von ausgezeichnet elektronegativen Radikalen gebildet sein würden, und dessenungeachtet enthält die Essigsäure und die Bernsteinsäure weniger Sauerstoff als das Gummi und der Zucker, während Citronensäure und Ameisensäure einige Prozent mehr als diese enthalten. Die Oxalsäure z. B. besteht nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und der Kohlenstoff ist nur mit $^2/_3$ soviel Sauerstoff wie in der ganz schwachen Kohlensäure verbunden. Oxalsäure ist $2\,C + 3\,O$, Kohlensäure $C + 2\,O$. Ganz gegen das gewöhnliche Verhältnis ist also hier die höhere Oxydationsstufe eine sehr schwache und die niedrigere eine ganz starke Säure. „Offenbar hat also die Oxalsäure, welche eine der stärksten Säuren ist, ein weit mehr elektronegatives Radikal, als die Kohlensäure. Aber diese Säure ist entweder unmittelbar in einem lebenden Körper hervorgebracht, oder ist ein Produkt von der bis zu einem gewissen Grade gehenden Zerstörung organischer Stoffe geworden, und dadurch hat ihr Radikal ganz andere elektrochemische Eigenschaften erhalten, als es behalten kann, nachdem es aus diesem Zustande wieder zu der Art von Verbindungen gekommen ist, welche die unorganische Natur ausmachen."

In den Organen der lebenden Körper bekommen nach Berzelius die Oxyde zusammengesetzter Radikale, welche sie hervorbringen, einen eigenen elektrochemischen Zustand, welcher nicht bloß auf der Natur des angewandten anorganischen Elementes beruht, sondern hauptsächlich auf der eigentümlichen Beschaffenheit des lebenden Organes. Mehrere dieser Zustände, welche bei organischen Zusammensetzungen hervorgebracht werden, sind von der ursprünglichen Natur der Elemente so abweichend, „daß sie nur unter dem Einflusse der Kraft, welche sie hervorbrachte und sie in dem im lebenden, zu ihrer Aufnahme bestimmten Verwahrungsort einschloß, sich erhalten können und durch die geringste Einwirkung einer fremden Kraft anfangen verändert zu werden". Andere haben einen größeren Bestand, aber alle haben das gemeinschaftlich, daß, wenn sie chemischen Agenzien ausgesetzt werden, sie gradweise von dem einen elektrochemischen Zustande zu dem anderen zurückzugehen anfangen und Produkte von immer größerem Bestande bilden, „bis sie sich endlich in binäre Verbindungen zwischen den Elementen auflösen, d. h. bis endlich die Elemente vollkommen der unorganischen Natur anheimfallen".

Berzelius suchte die Ursache des Rätsels der organischen Verbindungen nicht in den Elementen selbst, aus denen sie zusammengesetzt waren, also zunächst im Kohlenstoff, sondern in dem organischen Leben, in der hier wirksamen Lebenskraft, welche aus den anorganischen Materialien Substanzen formt, die sich in einem ganz besonderen Zustande befinden. Dieser Zustand besteht noch bis zu einem gewissen Grade bei den leblosen Körpern, den chemischen Verbindungen nämlich, welche durch chemische Einflüsse in dem Organismus oder außerhalb desselben aus diesen Substanzen gebildet werden, und dies desto mehr, je näher sie denselben stehen. Man findet hier noch eine Reminiszenz von dem „Lebensgeiste", *spiritus vitae*, welche nach älterer Auffassung in den Organismen wohnte und die Ursache der Lebensvorgänge war [1]).

Es wäre indessen nicht zutreffend, wenn man aus diesen Äußerungen den Schluß ziehen würde, daß Berzelius diese Lebenskraft als eine in der lebenden Natur wirksame eigenartige Kraftform betrachtete. Mit diesem hergebrachten Ausdruck bezeichnete er vielmehr die Zusammenfassung aller der un-

[1]) Siehe z. B. „Biochemische Theorien von Joh. Amos Comenius" von F. Strunz (Chem.-Ztg. 1913, I, S. 361, 390).

bekannten Umstände, welche zum Lebensprozeß mitwirken. So formulierte er wenigstens etwas später seine diesbezüglichen Ansichten, als er in seiner bekannten Abhandlung „Über einige Fragen des Tages in der organischen Chemie“ [1839][1]) die allgemeinen Gesichtspunkte auseinanderzusetzen versuchte, welche hinsichtlich der Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu beachten sind. Er äußert:

„Man hat von den Lebenserscheinungen angenommen, daß sie auf einer eigentümlichen, der unorganischen Natur fremden Kraft beruhen, die man Lebenskraft genannt hat. In der lebenden Natur gehen allerdings physische und chemische Erscheinungen vor sich, die so verschieden sind von denen der unorganischen Natur, daß sie wohl zu einer solchen Erklärung zu berechtigen scheinen können. Untersuchen wir aber die Einzelheiten in den Wirkungen dieser Kraft, so erkennen wir darin das Spiel der gewöhnlichen Naturkräfte, gestellt unter die Einwirkung einer Menge verschiedenartiger Verhältnisse, wodurch die Ungleichheit in den Wirkungen hervorgerufen wird.“ „Es zeigt sich,“ sagt er weiter, „daß eine einzige allgemeine Lebenskraft für unsere Erklärungen unzureichend wäre, daß wir nicht allein eine besondere für jede Art von lebenden Wesen annehmen müssen, sondern daß sie auch den Produkten des Lebensprozesses mitfolgen würde, nachdem diese von dem lebenden Körper, in dem sie entstanden, getrennt worden sind, da sie bei den chemischen Operationen, die wir mit denselben vornehmen, z. B. bei der trockenen Destillation, Metamorphosen durchlaufen und neue, nach Art der organischen Natur zusammengesetzte Körper hervorbringen, ohne dem Einfluß der Organe eines lebenden Körpers unterworfen zu sein, indem sie dann nur den in der unorganischen Natur wirkenden Kräften gehorchen. Es bleibt uns also nur übrig, soweit wir es vermögen, in den organischen Prozessen die eigentümlichen Umstände aufzusuchen, unter denen hier die allgemeinen Naturkräfte ihre Wirksamkeit ausüben. Aber dieselben Kräfte setzen dieselben Naturgesetze voraus, und daraus folgt, daß, was wir aus den Gesetzen für die Verbindungen der Elemente in der unorganischen Natur erfahren haben, auch auf ihre Verbindung in der organischen Natur anwendbar sein muß.“

Der zuletzt ausgesprochene Gedanke, daß die Zusammensetzung der organischen Verbindungen aus den bei den anorgani-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **31**, 1.

schen Körpern gewonnenen Erfahrungen zu deuten wäre, war einer der Grundsätze des schwedischen Forschers, an dem er mit konservativem Eigensinn festhielt. Mit seiner Auffassung von der Lebenskraft stand Berzelius entschieden über den meisten seiner Zeitgenossen, die hinsichtlich dieser Frage mehr oder weniger der herrschenden naturphilosophischen Betrachtungsweise huldigten, welche sich der exakten Naturforschung ganz entfremdet hatte[1]). Jedenfalls hatte die Vorstellung tiefe Wurzeln geschlagen und schien von der Erfahrung bestätigt zu werden, daß die organische Synthese an das Leben gebunden war und nicht außerhalb des Organismus mit chemischen Mitteln durchgeführt werden konnte. Dieser Auffassung gab schon Stahl Ausdruck, als er hervorhob, „daß es eine unaufgelöste Schwierigkeit ist, das Phlogiston, einmal aus den Ölen abgesondert, durch die Kunst wieder mit der wässerigen Feuchtigkeit in eine neue Verbindung zu bringen" (s. S. 8), und dieselbe Vorstellung dauerte auch nach Lavoisier fort, obgleich z. B. Fourcroy geäußert hat, „daß man die Hoffnung nicht bestreiten könne, daß eine solche Synthese in der Zukunft in der Chemie gelingen werde". Die Eigentümlichkeit in der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und vor allem die eigenartige Natur derselben waren auch für Berzelius, wie aus dem oben Angeführten ersichtlich ist, eine Folge ihrer Bildung unter der Mitwirkung des Lebens.

Berzelius' Auffassung hinsichtlich der organischen Synthese zu der Zeit, als sein Lehrbuch erschien (1827), tritt am deutlichsten in folgender Äußerung hervor: „Die Kunst vermag nicht die Elemente der unorganischen Natur nach Art der lebenden Natur zu vereinigen; bei unseren Versuchen bringen wir nur binäre Vereinigungen und Zusammensetzungen derselben hervor. — — Wenn die Kunst sich des Einflusses chemischer Reagenzien auf organische Stoffe bedient, so kann sie eine kleine Anzahl mit den organischen Produkten gleichartiger Materien hervorbringen, aber dies geschieht immer so, daß sie ihre Elemente ihrem endlichen Zerfallen in binäre Verbindungen um einige Schritte näher bringt; so z. B. erhalten wir Äpfelsäure und Oxalsäure durch Behandlung einer großen Anzahl Stoffe mit Salpetersäure, Essig und Öle (brenzliche)

---

[1]) Es galt beinahe für eine erniedrigende und einem Gebildeten unanständige Gesinnung, zu glauben, daß in dem Leibe eines lebendigen Wesens die rohen und gemeinen unorganischen Kräfte eine Rolle spielten (s. Liebig, Eigenhändige biographische Aufzeichnungen; Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, III, S. 817).

durch Destillation bei höherer Temperatur; aber es ist noch nie geglückt, aus den unorganischen Elementen weder Oxalsäure, noch Äpfelsäure, noch Essigsäure zu erzeugen, weder dadurch, daß man ihre Elemente, ein jedes im isolierten Zustande, zusammenzubringen versucht, noch dadurch, daß man binäre Verbindungen der Elemente zu ihrer Erzeugung einander darbietet. Die Bedingungen, welche zur Hervorbringung des Oxyds von einem zusammengesetzten Radikal erforderlich sind, und welche ihm jenen eigentümlichen, bestimmten elektrochemischen, von demjenigen so verschiedenen Charakter geben, wie er aus den Grundstoffen folgen sollte, sind folglich ebenso völlig unbekannt, wie die Wirkungen der lebenden Organe."

Eine Andeutung zu einer solchen Synthese findet Berzelius doch in einigen wahrgenommenen Prozessen, nämlich in der Bildung eines gerbstoffähnlichen Produktes bei der Behandlung von Holzkohle mit Salpetersäure, in der Entstehung eines humusähnlichen Stoffes beim Auflösen von Gußeisen in Königswasser oder Salpetersäure und in dem talgartigen Produkt, das beim Überleiten von Wasserdämpfen über glühende Kohle entsteht. Er sagt aber: „Diese Körper stehen gerade auf der äußersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung."

„Wenn wir", fährt er fort, „auch in der Zukunft mehrere solche Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, so daß wir jemals hoffen könnten, es zu wagen, organische Stoffe künstlich hervorzubringen, und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur glückt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen."

Ein eigentümlicher Zufall fügte, daß gerade ein Jahr später (1828) Berzelius' früherer Schüler und der Übersetzer seines Lehrbuches, Wöhler, eine Entdeckung machte, welche diese Auffassung von der Möglichkeit, eine organische Verbindung ohne Mitwirken des Lebens hervorzubringen, umzuwerfen schien. Wöhler beobachtete, daß cyansaures Ammoniak, welches als unorganische Verbindung galt, äußerst leicht in eine Substanz übergeht, welche sich mit dem bis dahin nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels beobachteten Harnstoff als vollkommen identisch erwies[1]. In seinem Briefe hierüber an Berzelius schreibt er: „Ich muß

---

[1]) Pogg. Ann. **12**, 253.

Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben." Aber er fügt hinzu: „Diese künstliche Bildung von Harnstoff, kann man sie als ein Beispiel von Bildung einer organischen Substanz aus unorganischen Stoffen betrachten? Es ist auffallend, daß man zur Hervorbringung von Cyansäure (und auch von Ammoniak) immer doch ursprünglich eine organische Substanz haben muß, und ein Naturphilosoph würde sagen, daß sowohl aus der tierischen Kohle als auch aus den daraus gebildeten Cyanverbindungen das Organische noch nicht verschwunden, und daher immer noch ein organischer Körper daraus wieder hervorzubringen ist." Berzelius beglückwünschte Wöhler zu dieser „recht wichtigen und hübschen Entdeckung", gab aber keine direkte Antwort auf die Frage. In seinem Jahresbericht bezeichnet Berzelius die Entdeckung als eine der am wenigsten erwarteten und hebt hervor, „daß man also sagen könne, daß diese Substanz von einem zusammengesetzten Atom der zweiten Ordnung, von cyanichtsaurem Ammoniak, zu einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung übergegangen sei". Man wäre doch berechtigt anzunehmen, daß unter den Säuren, welche in den Nieren aus den ausgenutzten Säuren des Blutes gebildet werden, auch eine Cyansäure entsteht, welche durch Sättigung mit Ammoniak Harnstoff ergibt.

Es ist recht eigentümlich, daß es zu dieser Zeit und in diesem Zusammenhang ganz übersehen wurde, daß Wöhler schon vier Jahre vorher (1824) eine im Pflanzenreich vorkommende Säure, die Oxalsäure, aus Cyan (Dicyan) erhalten hatte. Diese Synthese hat geschichtlich nicht die richtige Wertschätzung erlangt, wohl deswegen, weil Wöhler sie nicht unter dem Titel einer künstlichen Bildung veröffentlichte, wie er es beim Harnstoff getan hatte[1]).

Die Entdeckung Wöhlers stand zu dieser Zeit und noch lange allzu einzeln da, um eine Veränderung in der Anschauungsweise zustande zu bringen. Der Harnstoff konnte außerdem zu den Stoffen gewählt werden, welche nach dem Ausdruck Berzelius' „auf der äußersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung stehen", und in der Tat bezog er ihn auf diese. In der neuen Auflage seines Lehrbuches hält er noch an der früher ausgesprochenen Ansicht in bezug auf den Unterschied zwischen

---

[1]) Vgl. Graebe, Nekrolog über Berthelot. Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4831.

den organischen und unorganischen Stoffen fest, und die außerhalb des Organismus durchgeführte Synthese von organischen Verbindungen bezeichnet er immer noch als eine „unvollkommene Nachahmung der organischen Produkte". Hinsichtlich des Chemismus im Organismus richtet er aber die Aufmerksamkeit auf „eine bei der Bildung organischer Verbindungen wirksame, bis jetzt wenig bemerkte Kraft", welche er als die katalytische Kraft bezeichnet. Nicht nur Döbereiners, sondern auch Mitscherlichs Untersuchungen (Ätherbildung) hatten sein Interesse für die katalytischen Erscheinungen geweckt. „Es ist", sagt er, „dies eine ebensowohl der unorganischen als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Tätigkeit, die gewiß mehr, als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. — Wenden wir uns nun mit dieser Idee zu den chemischen Prozessen in der lebenden Natur, so geht uns hier ein neues Licht auf. Wir bekommen dadurch gegründeten Anlaß zu vermuten, daß in den lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, und die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes entdecken werden. Allein auch nachdem das Leben erloschen ist, möchte diese Kraft noch fortfahren, wirksam zu sein", worauf das spontane Zerfallen der organischen Stoffe durch Verwesung und Gärung beruht. Liebig betonte später, daß man anstatt von der katalytischen Kraft ebensogut von der „unbekannten Ursache nicht weiter untersuchter Erscheinungen sprechen könne".

Dumas ging in diesen Fragen weiter als Berzelius. Er wollte keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den anorganischen und organischen Stoffen zugeben. „Meiner Meinung nach", sagt er, „gibt es keine eigentlich organischen Stoffe. Ich erblicke nur in den organisierten Wesen sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihres Entstehens einwirken und auf solche Weise aus wenigen Elementen sehr verschiedene unorganische Verbindungen erzeugen. Die lebenden Wesen realisieren, hinsichtlich der Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Luft und des Wassers, dasjenige, was die großen Erdrevolutionen in bezug auf die Verbindungen der Kiesel-

säure mit den sich ihr darbietenden Basen hervorgebracht haben. In beiden Fällen zeigen sich dieselben verwickelten Verhältnisse.“ Infolge der Mannigfaltigkeit und der komplizierten Zusammensetzung der organischen Körper schien es indessen, als ob auch die „Mischungsgesetze“ zur Erklärung der Tatsachen hier nicht ausreichend wären, „gerade als wenn in denselben noch eine Art Leben zurückbliebe und ihnen das Siegel der Eigentümlichkeit aufdrückte, woran dieselben sogleich erkannt werden können“.

In diesem Zusammenhange kann erwähnt werden, daß Millon den Eigentümlichkeiten der organischen Verbindungen und besonders ihrer Trägheit, den chemischen Verbindungsgesetzen zu gehorchen, eine sonderbare Erklärung gab (1845). Er glaubte die Ursache zu diesem Unterschiede darin gefunden zu haben, daß in der unorganischen Zusammensetzung die Verbindung auf der Juxtaposition der Atome beruht, während die in der organischen einander durchdringen (qu'ils se pénètrent), und daß es der Kohlenstoff ist, der, von allen anderen Grundstoffen abweichend, die Eigenschaft hat, daß seine Atome durchdringlich sind. Darum gibt es auch keine organische Zusammensetzung ohne Kohlenstoff. Die Kohlenstoffatome in der organischen Natur, sagt er, sind so von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff durchdrungen, daß sie eine ganz besondere Art Körper bilden, die nicht durch ihre Bestandteile, sondern in ihrer Ganzheit wirken. Berzelius bemerkte mit Recht dagegen, daß mit dem Begriff Atome die Vorstellung von einem Durchdringen ganz unvereinbar ist, und daß folglich Millons Erklärung nichts anderes als ein „unlogisches Gedicht“ sei.

In seinen in den vierziger Jahren veröffentlichten „Chemischen Briefen“, wie in seiner Tierchemie (1840), behandelte Liebig auch die organische Synthese und die Frage von der Lebenskraft. Für Liebig, wie für die Physiologen dieser Zeit, war die Lebenskraft nicht ganz aus ihrer Stellung als bewegende Ursache, als „Mädchen für alles“ entlassen. Aber er machte einen ganz bestimmten Unterschied zwischen den leblosen Verbindungen und den Stoffen, welche die eigentlichen Träger der Lebenserscheinungen sind. Er sagt u. a.: „Unter dem Einflusse einer nicht chemischen Ursache (Leben, Lebenskraft) wirken in dem Organismus auch chemische Kräfte. Nur infolge dieser beherrschenden Ursache und nicht von selbst ordnen sich die Elemente und treten zu Harnstoff, zu Taurin zusammen, wie der intelligente Wille des Chemikers sie außerhalb des Körpers zwingt, zusammenzutreten.

Und so wird es gelingen, Chinin, Caffein, die Farbstoffe der Gewächse und alle Verbindungen zu erzeugen, welche keine vitalen, sondern nur chemische Eigenschaften besitzen, deren Form und Gestalt eine nicht organische Kraft bestimmt. Aber nie wird es der Chemie gelingen, eine Zelle, eine Muskelfaser, einen Nerv, mit einem Worte einen der wirklich organischen, mit vitalen Eigenschaften begabten Teile des Organismus in ihrem Laboratorium darzustellen." Für Liebig erschien also die Synthese der organischen Verbindungen außerhalb des Organismus keineswegs unmöglich. In derselben Richtung äußerte sich Gmelin (1848). Es schien ihm „nicht unmöglich, daß man dereinst viele oder alle natürlich vorkommenden organischen Verbindungen auch künstlich würde erzeugen können". Ungefähr ähnliche Ansichten entwickelte Mulder (1844), welcher in der Mannigfaltigkeit der chemischen Produkte der organischen Natur ein Resultat der unendlichen Modifikationen der Molekularkräfte sah.

Ganz anders bei dem jüngeren Zeitgenossen Gerhardt[1]). Er stellte die Lebenskraft und die chemischen Kräfte in Gegensatz zueinander. Bei den lebenden Wesen halten diese beiden Kraftformen einander das Gleichgewicht, und wenn dieser Gleichgewichtszustand fortdauerte, so wäre das Leben auch beständig. Je nachdem die Lebenskraft abnimmt, bekommen die chemischen Kräfte einen größeren Spielraum. Dieser Gegensatz erhielt nach Gerhardt darin seinen Ausdruck, daß die Lebenskraft aufbaut, synthetisiert, die chemischen Kräfte abbauen, zerstören. Als Liebig und Wöhler die künstliche Bildung des Harnstoffs aus Harnsäure entdeckten, geriet die gelehrte Welt darüber in Bewegung. Das Erstaunen, sagt Gerhardt, war noch größer, als dieselben Chemiker aus der Harnsäure den in der Allantoisflüssigkeit der Kühe enthaltenen Stoff erzeugten, als Piria aus dem kristallisierten Stoffe der Weidenrinde das ätherische Öl der *Spiraea ulmaria* erhielt, als Dumas und Stas die Säure der Baldrianwurzel aus dem Kartoffelfuselöl bereiteten. Die sich hieran knüpfenden Hoffnungen waren doch übertrieben. Denn alle diese Körper sind Verbrennungsprodukte, haben daher eine minder komplizierte Zusammensetzung als die Substanzen, aus denen sie entstehen, und dies gilt nicht allein für die eben angeführten Substanzen, sondern auch für alle künstlichen Produkte unserer Laboratorien.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 27, 439 (1842).

„In der Tat hat man“, setzt Gerhardt fort, „niemals aus dem Harnstoff die Harnsäure, aus dem Spiraeaöl das Salicin, aus dem Alkohol den Zucker, aus dem Holzgeist oder der brenzlichen Holzsäure die Holzfaser oder das Holz selbst erzeugt. In dieser Hinsicht war die Chemie ganz ohnmächtig und wird, wenn meine Vermutungen richtig sind, es immer sein. — — Ich sage es nochmals, die chemischen Kräfte sind der Lebenskraft entgegengesetzt. Der Chemiker macht daher ganz das Gegenteil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operiert durch Analyse. Die Lebenskraft allein operiert durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebäude wieder auf.“ Die Erfahrung konnte bald die Behauptungen Gerhardts widerlegen. Z. B. die Synthese der Hippursäure aus Benzoesäure und Glykokoll, welche Operation nach Gerhardts Meinung nur im Organismus stattfinden konnte, wurde von Dessaignes (1853) durch Zusammenbringen der Zinkverbindung des Glykokolls mit Benzoylchlorid durchgeführt. Schon vorher hatten Pelouze und Gelis das erste Fett aus Glycerin und Buttersäure bereitet. Gerhardt hat auch später seine diesbezüglichen Ansichten modifiziert. „Die natürlichen Verbindungen und die künstlichen Produkte unserer Laboratorien sind die Glieder derselben Kette, welche dieselben Gesetze zusammenhalten, wie dies genügend die zahlreichen künstlichen Bildungen, die wir der modernen Wissenschaft verdanken, beweisen“, äußerte er in seinem Traité de Chimie organique (1853).

Solche Vorstellungen wie die von Gerhardt in den vierziger Jahren gehuldigten waren keineswegs nur die Frucht einer naturphilosophischen Anschauungsweise, sondern hingen damit zusammen, daß die organische Chemie, wie stark sie sich auch entwickelt hatte, bis dahin auf fast rein analytischem Wege fortgeschritten war, indem sie sich mit den Gesetzen der zahllosen Umformungen beschäftigte, welche die durch die lebenden Wesen gebildeten Substanzen durch Agenzien erleiden. Man konnte vom Stärkemehl zum Zucker gelangen, dann zum Alkohol, zum ölbildenden Gase, endlich zum Wasser und zur Kohlensäure. Eine solche Reihe von successiven Zerlegungen ließ sich in ähnlichen Phasen in Beziehung auf alle aus lebenden Wesen gewonnenen Körper wiederholen. Die Beispiele der Synthese dagegen waren selten, einzeln und wenig fruchtbar. Kein Alkohol war aus den Kohlenwasserstoffen, kein Kohlenwasserstoff aus den Elementen dargestellt worden. Erst nachdem die synthetische Richtung auch in der organischen Chemie zur Geltung kam und Erfolge erzielte,

nachdem es geglückt war, im Aufbau der organischen Verbindungen diese aus den Kohlenwasserstoffen oder einfachsten Kohlenstoffverbindungen darzustellen (Synthese der Essigsäure, Kolbe 1845, Bildung von Alkohol aus Äthylen, Berthelot 1855) und die Kohlenwasserstoffe selbst aus den Elementen zu gewinnen (Berthelots Synthese des Methans, 1856, und des Acetylens, 1863), war die Lebenskraft für die organische Chemie überflüssig geworden. Man sah allmählich ein, daß, sobald die innere Zusammensetzung einer in der organischen Natur erzeugten Verbindung richtig erkannt war, man sie auch künstlich im Laboratorium darstellen kann. Es klingt fast schroff, wenn Berthelot in seiner „Chimie organique fondée sur la synthèse" (1860) sagt: „Der Zweck unserer Forschung ist, das Leben aus allen Erklärungen, die die organische Chemie betreffen, zu verbannen."

IV.

Feststellung der Zusammensetzung der organischen Verbindungen. Entdeckung und Untersuchung einzelner Körper und Körpergruppen (1800—1830). Entdeckung der Isomerie (1822—1835).

„Eine neue Wissenschaft, unerschöpflich wie das Leben selbst, entwickelte sich auf dem gesunden und festen Stamm der unorganischen Chemie." Liebig.

Der Grund zu dem Lehrgebäude der organischen Chemie wurde dadurch gelegt, daß man die quantitative Elementarzusammensetzung einer Anzahl organischer Verbindungen feststellte. Die Einführung und die Ausbildung der organischen Analyse zu einer sicheren und leicht anwendbaren Methode war eine notwendige Bedingung dafür, daß auch dieser Teil der Chemie etwas anderes und mehr werden sollte als eine präparative und deskriptive Wissenschaft.

Lavoisier zeigte auch hier den richtigen Weg an, indem er die Menge Kohlensäure und Wasser feststellte, die bei vollständiger Verbrennung einer gewissen Quantität des Stoffes sich bilden, dessen Zusammensetzung bestimmt werden soll. Für diese Methode war die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers Voraussetzung. Die der ersteren wurde von Lavoisier bestimmt, die des Wassers ungefähr zur gleichen Zeit von Cavendish. Lavoisiers Zahlen waren doch nicht ganz richtig, weshalb auch die auf sie gegründeten Berechnungen fehlerhaft waren. Außerdem konnte die Methode keine ganz genauen Resultate geben. Lavoisier verbrannte die organische Substanz (vegetabilische Öle, Alkohol, Äther) in einer mit einer bestimmten Menge Sauerstoffgas gefüllten, über Quecksilber abgesperrten Glasglocke, in welcher er sie mit dem Brennglase oder in anderer Weise entzündete. Nach der Verbrennung wurde das Volumen der entstandenen Kohlensäure und des rückständigen Sauerstoffs

ermittelt. Aus diesen Daten wurde die Menge Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Sauerstoff berechnet. Das Wasser wurde also nur indirekt bestimmt. Wie aus seinen später veröffentlichten Tagebüchern hervorgeht, hat er bei schwer verbrennlichen Körpern statt des freien Sauerstoffs Quecksilberoxyd, Mennige oder Braunstein als sauerstoffabgebende Mittel benutzt. Wären diese Versuche schon damals bekannt geworden, so hätte sich die organische Analyse sicherlich schneller bei den Chemikern eingebürgert, als es der Fall war, und die Bemühungen, die Zusammensetzung der organischen Verbindungen durch Verpuffen ihrer Dämpfe mit Sauerstoff zu ermitteln (Saussure, Thénard), würden unterblieben sein.

Die ersten günstigen Analysenresultate erhielten Gay-Lussac und Thénard (1811), die als Verbrennungsmittel Kaliumchlorat anwendeten, welches sie in Form kleiner Kugeln in eine senkrecht stehende, zum Glühen erhitzte Röhre fallen ließen. Die Volumina der gebildeten Kohlensäure und des freien Sauerstoffgases wurden bestimmt. Sie ermittelten in dieser Weise die Zusammensetzung von 19 Verbindungen, unter diesen Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Milchzucker, Gummi, Stärke, Baumöl, Kopal, Eiweiß und Leim. Wie es sich später herausstellte, waren die Resultate dieser mit außerordentlicher Geschicktheit ausgeführten Analysen im wesentlichen richtig. Aus den Analysen glaubten Gay-Lussac und Thénard sogar einige allgemeine Schlüsse ziehen zu können: Eine organische Substanz sei immer sauer, wenn sie neben dem Kohlenstoff Sauerstoff in größerer Menge enthalte, als erforderlich ist, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden; sie habe einen harz-, öl-, alkoholhaltigen oder ähnlichen Charakter, wenn der Gehalt an Sauerstoff kleiner sei, als zu solcher Wasserbildung nötig ist; sie sei weder sauer noch alkoholartig usw., sondern von der Art des Zuckers, des Stärkemehls, der Holzfaser, wenn sie Sauerstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das Wasser enthalten. Aus der letzten Regel ersieht man, wie richtig die Analysen ausgefallen waren.

Berzelius, der 1811 sich vorgenommen hatte, zu erforschen, ob die Gesetze der chemischen Proportionen auch für die organischen Verbindungen Gültigkeit haben, war es besonders wichtig, die Elementarzusammensetzung bei diesen Stoffen, „das relative Gewicht von den Atomen der untersuchten Materie", genau ermitteln zu können. Die Verbesserungen, die er in der organischen

Analyse einführte, bezweckten, eine langsame und vollkommene Verbrennung der organischen Substanz und eine sichere Bestimmung des Gewichtes des bei der Verbrennung erhaltenen Wassers zu erzielen. Er führte die langgestreckte, horizontal liegende Verbrennungsröhre ein, mischte das angewandte Kaliumchlorat mit Kochsalz, um die Verbrennung weniger heftig zu machen, und ließ die Verbrennungsgase zur Absorption des Wassers durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen. In der Beschreibung des Verfahrens, in der Abbildung des Apparates, tritt uns hier schon die organische Elementaranalyse im wesentlichen so, wie sie in der folgenden Zeit ausgeführt wurde, entgegen. Später wandte er Kupferoxyd an, welches gleichzeitig von Gay-Lussac und von Döbereiner (1815) zu diesem Zwecke vorgeschlagen war. Alle Fehlerquellen bei der Analyse wurden von Berzelius berücksichtigt und so weit als möglich beseitigt. Die Reinheit der zu analysierenden Substanzen hebt er als einen Punkt von größter Wichtigkeit hervor, „der oft schwieriger zu erreichen sei, als irgend ein anderer und ihm oft mehr Mühe gemacht habe, als alle übrigen zusammengenommen“.

Das Kupferoxydverfahren wurde von Liebig (1831) wesentlich vereinfacht und für Verbindungen aller Art anwendbar gemacht, besonders durch die Einführung des Kugelapparates zur Absorption der Kohlensäure. Durch Liebigs Verbesserungen wurde die Ausführung der organischen Analyse, wie Berzelius sagt: „zu einer der leichtesten Operationen gemacht“, während sie früher eine schwere Tagesarbeit erforderte. „Wir benutzen täglich Liebigs Apparat. Es ist ein herrliches Instrument“, schrieb er im Jahre 1834. Liebig selbst äußerte über diesen Gegenstand: „Durch die Arbeit, welche Gay-Lussac mit mir über das Knallquecksilber gemacht hatte, wurde ich mit der organischen Analyse vertraut, und ich sah sehr bald, daß aller Fortschritt in der organischen Chemie wesentlich von ihrer Vereinfachung abhängig sei; denn man hat es in ihrem Gebiete nicht mit verschiedenartigen Elementen, die sich in ihren Eigentümlichkeiten erkennen lassen, sondern immer mit denselben Elementen zu tun. Was in der unorganischen Chemie eine Reaktion war, mußte in der organischen eine Analyse sein.“ Eine genaue Bestimmung des Stickstoffs als eine von der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung getrennte Operation wurde erst durch die vorzügliche Volummethode von Dumas (1830) möglich. Die Methode, den Stickstoff als Ammoniak zu bestimmen, wurde im Jahre 1841

von Will und Varrentrapp, welche hierbei einer Anregung Wöhlers folgten, ausgearbeitet. Versuche in der Richtung waren indessen schon zehn Jahre vorher von Dumas gemacht worden [1]. Die Überzeugung Liebigs, daß die neue Methode „sehr bald zur großen Zufriedenheit aller Analytiker die bis jetzt gebräuchlichen ersetzen werde", bestätigte sich. Sie wurde erst durch die Methode von Kjeldahl (1883) verdrängt.

Berzelius war indessen die Ermittelung der Elementarzusammensetzung nur ein Mittel; „der Endzweck der Analysen ist, zu bestimmen, welche die Anzahl ihrer Atome ist". Es ist schon erwähnt worden, daß er anfangs über die Anwendbarkeit der chemischen Proportionen auf das organische Gebiet nicht recht zur Klarheit gelangen konnte. „Die Produkte der organischen Natur wollen sich, dem ersten Anschein nach, nicht in die Gesetze fügen, auf die ich bei den unorganischen Stoffen geführt bin", sagt er im Jahre 1811. Aber je länger er sich mit dieser Frage beschäftigte, desto fester wurde er in seiner Meinung, daß auch in den organischen Körpern die Elemente sich nach bestimmten Proportionen verbinden, obgleich dies hier nicht so deutlich hervortritt wie bei den einfacher zusammengesetzten unorganischen Verbindungen, und obgleich Daltons einfache Regeln für die multiplen Verbindungsverhältnisse ihre Bedeutung hier verlieren. „Streng genommen kann aus jedem Analysenresultat", sagt er, „eine Atomanzahl für die verschiedenen Elemente berechnet werden, wenn man sich nicht von den hohen Zahlen abschrecken läßt, aber die Richtigkeit einer solchen Berechnung setzt eine vollkommen richtige Analyse voraus. Die geringste Verschiedenheit im Resultate gibt eine andere Anzahl von Atomen, ohne eine Möglichkeit zu bestimmen, welches von den voneinander abweichenden Resultaten das richtige sei."

Nur durch die Ermittelung der Sättigungskapazität konnte, nach Berzelius, die Anzahl der Atome in einer Verbindung mit Sicherheit bestimmt werden. Er betrachtete es als bewiesen, daß jedes Oxyd, auch ein solches mit zusammengesetztem Radikal, sich mit einem anderen Oxyd in der Weise verbindet, daß der Sauerstoff des einen ein Multiplum vom Sauerstoff des anderen ist, d. h. 1-, 2-, 3-, 4- usw. mal soviel Atome Sauerstoff als der

[1] In bezug auf die Geschichte der organischen Elementaranalyse kann auf die Monographie von M. Dennstedt: „Die Entwickelung der organischen Elementaranalyse" (Sammlung chemischer und technisch-chemischer Vorträge, Bd. IV, Heft 1 bis 3, Stuttgart 1899) hingewiesen werden.

andere enthält. Verbindet sich nun der organische Körper mit einem binären Oxyd, dessen Anzahl von Sauerstoffatomen bekannt ist, so kann man, wenn die Sauerstoffmenge in dem organischen Körper durch Analyse ermittelt ist, bestimmen, wieviel Atome dies in der Quantität von der organischen Verbindung ausmacht, welche zur Sättigung von einem Atom des binären Oxyds nötig ist. Man hatte z. B. gefunden, daß die Sättigungskapazität der Essigsäure 15,55 ist, d. h. daß die Basis, durch die 100 Tle. Essigsäure gesättigt werden, diese Quantität Sauerstoff enthält. Bei der Analyse fand man in 100 Tln. Essigsäure 46,64 Sauerstoff, 47,53 Kohlenstoff und 5,83 Wasserstoff. Nun muß der Sauerstoff infolge des erwähnten Gesetzes ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von 15,55 sein. Man findet, daß $15{,}55 \times 3 = 46{,}65$ ist. Daraus ist ersichtlich, daß die Essigsäure auf jedes Atom Sauerstoff in der Basis drei Atome Sauerstoff enthält. Wenn aber die Quantität des Sauerstoffs drei Atomen entspricht, so müssen auch die gefundenen Quantitäten der anderen Elemente irgend einer Anzahl von ganzen Atomen entsprechen, welche erhalten wird, wenn man ihre Mengen — auf die Sauerstoffmenge in Essigsäure $= 300$ (3×100) berechnet — mit den Atomgewichten dividiert. So findet man, daß jedes Atom Essigsäure aus drei Atomen Sauerstoff, sechs Atomen Wasserstoff und vier Atomen Kohlenstoff besteht. Berzelius betont, daß man in dieser Weise zu dem einfachsten Atomverhältnis kommt. Die richtige Zusammensetzung könne aber auch ein Mehrfaches desselben sein.

Im Jahre 1815 stellte Berzelius, nachdem er die später allgemein angenommenen Symbole für die Atome der Elemente (C, H, O usw.) vorgeschlagen hatte, zum ersten Male Formeln für die organischen Verbindungen (Säuren) auf, deren Elementarzusammensetzung er in angeführter Weise ermittelt hatte. Die Formeln drücken ein Atom oder Volum (Molekül) der Verbindung aus. Die Essigsäure erhielt dem oben Angeführten gemäß die Formel $6\,H + 4\,C + 3\,O$, die Citronensäure $H + C + O$, die Weinsäure $5\,H + 4\,C + 5\,O$, die Bernsteinsäure $4\,H + 4\,C + 3\,O$, die Benzoesäure $3\,O + 12\,H + 15\,C$ usw. In der Oxalsäure (wasserfreien) nahm er zuerst Wasserstoff an und kam zu einer sehr komplizierten Formel, welche er jedoch später in $3\,O + 2\,C$ umänderte. Wie aus diesen Formeln ersichtlich ist, hatte Berzelius für die meisten dieser Säuren das richtige oder nahezu richtige Atomverhältnis gefunden.

Berzelius hielt lange an seiner Meinung fest, daß zuverlässige Resultate über die atomistische Zusammensetzung organischer Substanzen nur gewonnen werden können, wenn man die Verhältnisse feststellt, nach welchen diese Substanzen sich mit unorganischen vereinigen, und daß die organische Analyse an sich hier nicht zureichend sei. Als die Elementaranalyse leicht ausführbar und häufiger ausgeführt wurde, äußerte er: „Es steht der Wissenschaft eine Periode bevor, in welcher Chemiker mit beschränkten Kräften, aber mit lebhafter Begierde nach Entdeckungen und Berühmtheit, die chemischen Proportionen mißbrauchen, die Resultate von schlecht angestellten Analysen nach wahrscheinlichen Formeln einrichten und die organische Chemie mit falschen Angaben anfüllen werden.“ Viele Irrtümer wurden natürlich gemacht, aber auch allmählich wieder beseitigt.

Auch in der chemischen Beziehung der einzelnen organischen Verbindungen zueinander fand man Anhaltspunkte, die atomistische Zusammensetzung zu kontrollieren. Die Umwandlungen eines Körpers in einen anderen mußten qualitativ und quantitativ im Einklang mit den für diese Körper aufgestellten Formeln stehen. Eine solche Prüfung bestand z. B. die für Alkohol und Äther aufgestellte atomistische Zusammensetzung durch die Untersuchungen von Saussure und Gay-Lussac (1814 bis 1815). Die Richtigkeit der dem Alkohol und der Essigsäure beigelegten Formeln wurde durch die von Döbereiner (1822) bewirkte glatte Überführung des ersteren in die letztere (mittels Platinschwarz) bestätigt, und die von demselben Forscher beobachtete Umwandlung der Oxalsäure und Ameisensäure durch Schwefelsäure (1816 bis 1822) gab Anhaltspunkte für die Richtigkeit der diesen Säuren zugeschriebenen Zusammensetzung.

Bevor wir an die immer mehr hervortretende theoretische Frage von der inneren Zusammensetzung der organischen Verbindungen herantreten, müssen wir unsere Aufmerksamkeit auf die wichtigen Entdeckungen und Untersuchungen richten, womit das Gebiet der organischen Chemie während der drei ersten Dezennien des 19. Jahrhunderts bereichert wurde.

Wenn wir hier zuerst die Untersuchungen Chevreuls über die Fette erwähnen, so geschieht es, weil sie die umfassendsten während dieser Zeit waren und ein ganz neues Licht auf eine große und wichtige Gruppe im Pflanzen- und Tierreich vorkommender Stoffe warfen. Berzelius äußerte sich über diese Arbeit: „Man kann sagen, daß sie die beste und am vollständigsten aus-

geführte chemische Untersuchung ausmacht, welche die Chemie aufzuweisen hat, und bei der wohl kaum mehr eine Frage zu beantworten übrig geblieben ist. Sie ist ein Muster für jüngere Chemiker, welche sich die Erforschung irgend eines weniger bekannten Teiles der Chemie vorgesetzt haben."

Die Fette wurden früher als saure Körper betrachtet, und in der Seifenbildung sah man eine Vereinigung derselben mit Alkali. Scheeles Entdeckung des Glycerins (Ölsüß) hatte diese Auffassung über die Natur der Fette nicht beeinflußt. Die Untersuchungen Chevreuls fingen im Jahre 1813 an und wurden in zehn Jahren zum Abschluß gebracht. Es gelang ihm nachzuweisen, daß fast alle als Fette bezeichneten Stoffe, sowohl fette Öle als feste Fette, sei es, daß sie aus dem Pflanzenreiche oder aus dem Tierreiche stammen, durch Behandlung mit Alkalien Säuren (Fettsäuren) und Glycerin erzeugen. Aus allen gewöhnlichen Fetten konnte er drei Säuren abscheiden, zwei feste, Stearinsäure und Margarinsäure, und eine flüssige, Ölsäure, deren relative Menge in den verschiedenen Fetten wechselte. Die beiden fetten Säuren trennte er durch fraktionierte Kristallisation, wobei die Schmelzpunktsbestimmung als Kontrolle diente. Aus den Fetten selbst konnte er einen festen Bestandteil, Stearin, und einen flüssigen, Olein, abscheiden. Bei ihrer Verseifung fand er, daß die Produkte etwa 5 Proz. mehr wogen als das ursprüngliche Fett. Die Kohlenstoffmenge war unverändert, eine Vermehrung des Sauerstoffs und Wasserstoffs hatte aber in dem Verhältnis, in dem sie im Wasser vorkommen, stattgefunden. Er zog hieraus den Schluß, daß bei der Verseifung die Säure und das Glycerin sich mit Wasser verbunden haben. Eine Rückbildung des Fettes aus Fettsäure und Glycerin konnte nicht durchgeführt werden, weil es nach der Erklärung Chevreuls nicht möglich war, die Komponenten in wasserfreier Form zusammenzubringen. Die Verseifung der Fette konnte durch beliebige Basen zustande gebracht werden, die Alkalien wirkten aber am leichtesten ein. In einigen Fetten, wie im Butterfett, Ricinusöl, Crotonöl u. a., fand Chevreul auch andere Fettsäuren als die drei genannten; z. B. wurde die Buttersäure von ihm isoliert. Insgesamt gewann er acht neue Säuren, welche eine ganz neue Gruppe unter den organischen Säuren bildeten. Auch das Glycerin wurde von ihm untersucht, analysiert und charakterisiert. Nach diesen Untersuchungen schienen die Fette den aus Alkoholen und Säuren erhaltenen Ätherarten analog zu sein. Berzelius fand jedoch die Präexistenz der Säure und des Glycerins

in den Fetten zweifelhaft; es schien ihm wahrscheinlicher, daß sie sich bei der Einwirkung des Alkalis bildeten. Erst Dumas und Peligot (1839) haben, in Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über Wallrat, die Ansicht, daß die Fette zusammengesetzte Äther seien, bestimmt ausgesprochen.

Noch im Anfange des Jahrhunderts war man allgemein der Ansicht, daß im Pflanzenreiche nur neutrale und saure Stoffe, nicht aber basische Verbindungen erzeugt werden. Großes Aufsehen erweckten deswegen die Untersuchungen des Apothekers Sertürner, als er (1817) fand, daß eine schon früher von ihm aus dem Opium isolierte Verbindung „eine salzfähige Grundlage" desselben war, d. h. basische Eigenschaften besitzt. Es war dies hier das Morphin (von Sertürner Morphium genannt). Er fand es an eine eigentümliche Säure, Mekonsäure (Opiumsäure), gebunden. Aus dieser Verbindung freigemacht, konnte es mit beliebigen anderen Säuren zu Salzen zusammentreten. Die Base erwies sich als stickstoffhaltig. Das Morphin wurde als „eine der sonderbarsten Substanzen angesehen, welche sich dem Ammoniak anzuschließen scheint". Gay Lussac schrieb anläßlich dieser Untersuchungen: „Die Entdeckung einer alkalischen Basis, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht und ausgezeichnete neutralisierende Eigenschaften besitzt, scheint mir von der höchsten Wichtigkeit zu sein. — — Ich nehme keinen Anstand zu behaupten, daß durch die Entdeckung des Morphiums uns ein neues Feld geöffnet wird und daß wir nun bald genaue Begriffe von den Giften des Pflanzen- und des Tierreiches erlangen werden." Er vermutete, daß ähnliche Verbindungen im Pflanzenreiche allgemeiner verbreitet seien und eine ganz besondere Gattung bilden.

Diese Vermutung bestätigte sich bald, indem die Chemiker auf die Jagd nach neuen Pflanzenbasen oder Pflanzenalkalien, wie sie genannt wurden, gingen. Durch die in den darauf folgenden Jahren ausgeführten Arbeiten Pelletiers und Caventous wurde das Strychnin[1]) (1818) und Brucin (1819) sowie das Cinchonin

[1]) Die Entdecker gaben zuerst der neuen Base den Namen vauqueline um damit ihren Landsmann zu ehren, der ihrer Meinung nach der erste war, der die Aufmerksamkeit auf einen giftigen basischen Pflanzenbestandteil richtete. Vauquelin hatte nämlich 1817 Daphnin dargestellt, das als eine Pflanzenbase betrachtet wurde, aber später sich als stickstofffreies Glykosid herausstellte. Bei der Einlieferung der Abhandlung an die französische Akademie war indessen die Kommission der Meinung „qu'un nom chérie ne pouvait être appliqué à un principe malfaisant".

und Chinin (1820) isoliert. Das Narcotin wurde von Robiquet (1817), das Veratrin von Meißner (1818), das Piperin von Oersted (1819) und Caffein von Pelletier (1824) dargestellt. Der letztgenannte untersuchte zusammen mit Dumas (1823) die quantitative Zusammensetzung mehrerer dieser Basen. Die Resultate wurden jedoch später durch Analysen von Liebig, Regnault u. a. revidiert. Alle diese Basen waren sauerstoffhaltig. Von flüchtigen Basen wurden das Coniin von Giesecke (1827) und Nicotin von Posselt und Reimann (1828) entdeckt, obgleich sie erst später als sauerstofffrei erkannt wurden. Bei diesen Untersuchungen waren auch viele kristallisierte indifferente Pflanzenstoffe entdeckt worden, wie verschiedene Glykoside, das Cumarin u. a.

Berzelius war zuerst geneigt, diese Basen als Qxyde zu betrachten, mußte aber zugeben, daß der Sauerstoffgehalt unbedeutend und für den Sättigungsgrad der Base nicht bestimmend sei. Der Stickstoffgehalt schien in dieser Hinsicht maßgebender zu sein. Robiquet nahm an, daß sie eine Portion Ammoniak enthielten, welche mit einem organischen Stoff in der Art verbunden wäre, daß dieser in dem damit gebildeten Salze bliebe. Andere stellten sich die Basen als nur mit dem Ammoniak analog vor, so daß sie nur unter Aufnahme von Wasser wahre Salzbasen werden konnten, und nahmen an, daß ihre Sättigungskapazität gegen Säuren von diesem Wassergehalt bestimmt würde. Dieser Ansicht schloß sich auch Berzelius an und betonte, daß sie als Ammoniakbasen und nicht als wirkliche Sauerstoffbasen angesehen werden könnten.

Auch die Kenntnis von den Kohlenhydraten war während dieser Zeit bereichert worden. Durch Analysen von Gay-Lussac, Thénard und Berzelius war die Zusammensetzung der Stärke, des Zuckers, des Gummis und der Holzfaser festgestellt, und diese Stoffe auch nach verschiedenen Richtungen hin chemisch untersucht worden. Die Bildung des Traubenzuckers aus Stärke durch Einwirkung von Schwefelsäure wurde von Kirchhoff entdeckt (1811), und Braconnot hatte denselben aus Holzsubstanz gewonnen (1819), wodurch die chemische Zusammengehörigkeit dieser Stoffe erwiesen war. Den Mannazucker (Mannit) hatte Proust schon 1806 isoliert.

Hinsichtlich der organischen Säuren haben wir zunächst die Entdeckung einer ganz neuen Gruppe derselben zu erwähnen, die schon besprochenen, von Chevreul isolierten Fettsäuren. Viele von den früher bekannten Säuren wurden während dieser Zeit

eingehender untersucht. Die Ameisensäure, die mancher für eine unreine Essigsäure angesehen hatte, war als eine selbständige Verbindung charakterisiert worden. Döbereiner hatte gefunden, daß sie bei der Oxydation von Weinsäure entsteht, und daß sie bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd übergeht. Die Bildung der Essigsäure durch Oxydation des Alkohols wurde von Edm. Davy und Döbereiner nachgewiesen. Sie beobachteten, daß die Säure des Essigs entsteht, wenn Alkoholdämpfe, mit Luft gemengt, über Platinschwamm geleitet werden. Dadurch wurde also die nahe Relation zwischen diesen wichtigen Stoffen klargelegt, was auch in ihren Formeln zum Ausdruck kam. Auch die Entstehung der Oxalsäure durch Oxydation der Kohlenhydrate war beobachtet worden. Von besonderer Bedeutung wurde die Entdeckung der Traubensäure, die zuerst von einem Fabrikbesitzer im Elsaß isoliert wurde und unter dem Namen „Vogesensäure" ging. Ihre Natur als selbständige Säure stellte John (1819) fest. Seine Resultate bestätigte Gay-Lussac, der zudem fand (1826), „daß ihre stöchiometrischen Zahlen bis auf einige Tausendteile nahe mit denen der Weinsäure übereinstimmt". Berzelius zeigte im Jahre 1830, daß die Säure ganz dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure hat, und diese Beobachtung veranlaßte die Einführung des Begriffes der Isomerie. Es muß auch erwähnt werden, daß viele neue Säuren, die sogenannten brenzlichen Säuren, durch Trockendestillation der Pflanzensäuren gewonnen wurden. Aus dem Destillat der Weinsäure, dessen saure Natur schon lange bekannt gewesen (*acide pyrotartreux*), stellte Rose (1807) die Brenzweinsäure dar. Die Brenzcitronensäure und die Pyroäpfelsäure, deren Identität mit Fumarsäure später nachgewiesen wurde, war von Lassaigne (1819) entdeckt worden. Das Asparagin wurde von Robiquet (1805) und das Oxamid von Bauhof (1817) dargestellt.

Saussure hatte die Zusammensetzung des Alkohols bestimmt und der Formel C_2H_6O ($C_4H_{12}O_2$) entsprechend gefunden. Die physikalischen Eigenschaften des Alkohols wurden in diesen Jahrzehnten sehr genau ermittelt, und auch chemisch wurde er nach mehrfacher Richtung hin untersucht. Die Weinschwefelsäure (Äthylschwefelsäure) war von Dabit (1799) aufgefunden und ihre Existenz durch Untersuchungen von Sertürner (1818) und Gay-Lussac (1820) außer Zweifel gestellt worden. Durch Arbeiten von Hennel, Duflos, Dumas, Boullay u. a. wurde ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze ermittelt. Die Bildung des Äthers aus Alkohol

wurde Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Seine Zusammensetzung ergab sich aus Analysen von Saussure zu $C_4H_{10}O$. Die Bildung der zusammengesetzten Äther aus Alkohol und Säuren war als eine allgemeine Reaktion erkannt worden, und man hatte solche Verbindungen von allen wichtigeren Säuren dargestellt, auch von den neu entdeckten Brom- und Jodwasserstoffsäuren. Die Äther der letztgenannten wurden den früher bekannten Salzäthern (Äthylchlorid) an die Seite gestellt. Zu den einfachen Äthern wurde auch der von Döbereiner bei Einwirkung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Alkohol erhaltene Sauerstoffäther (Aldehyd) gerechnet.

Aus den Trockendestillationsprodukten des Holzes war, außer Essigsäure, deren Identität mit der durch Essiggärung erhaltenen festgestellt wurde, der Holzgeist, Pyroholzäther (*aether pyrolignius*), in fast reinem Zustande gewonnen (Taylor, 1812) und als eine dem Alkohol ähnliche oder damit identische Substanz erkannt worden. Der Name Holzgeist, als dem Weingeist entsprechend, rührt von Berzelius her. Seine Zusammensetzung war aber zu dieser Zeit noch nicht richtig ermittelt. Auch mit der Untersuchung des Steinkohlenteers war der Anfang gemacht und als erstes reines Produkt aus dieser chemischen Fundgrube das Naphtalin (Garden, Kidd, 1819) gewonnen worden. Seine Elementarzusammensetzung war nicht bekannt, wohl aber seine Fähigkeit, mit Schwefelsäure eine Verbindung (Naphtalinschwefelsäure, Faraday, 1823) zu bilden.

In bezug auf die Kohlenwasserstoffe, welche damals allgemein wegen ihrer Zusammensetzung aus nur zwei Elementen den anorganischen Verbindungen zugerechnet wurden, waren die Kenntnisse in den ersten Dezennien des 19. Jahrhunderts sehr gering. Die natürlichen brennbaren Gase waren schon lange bekannt, sie wurden aber mit der gewöhnlichen „brennbaren Luft“ (Wasserstoffgas) verwechselt. Berthollet hatte (1785) die Sumpfluft genauer untersucht und gefunden, daß sie Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte (außerdem war ihr stets Stickstoff beigemischt). Das ölbildende Gas war 1781 bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol von zwei holländischen Chemikern erhalten und 1795 von zwei anderen Forschern derselben Nationalität als ein Kohlenwasserstoff erkannt worden. Sie beobachteten seine Fähigkeit, mit Chlor eine ölige Verbindung zu bilden („Öl der holländischen Chemiker“), und dasselbe erhielt deswegen den Namen ölbildendes Gas. Im Jahre 1805 erwies Henry, daß in den Gasarten, welche

bei der Destillation von Holz, Torf, Steinkohle, Öl u. dgl. entstehen, zwei Kohlenwasserstoffe vorkommen, nämlich „Kohlenwasserstoffgas" (identisch mit dem aus Sumpfluft erhaltenen) und ölbildendes Gas. Daß es zwei verschiedene gasförmige Kohlenwasserstoffe gibt, wurde von Dalton, Davy und Berzelius bestätigt. Wegen der verschiedenen spezifischen Gewichte nannte man das Sumpfgas auch leichten Kohlenwasserstoff und das ölbildende Gas schweren Kohlenwasserstoff. Letzteres wurde von Berzelius auch als Elayl bezeichnet. In diesen beiden Kohlenwasserstoffen fand Dalton eines der ersten Beispiele des Gesetzes der multiplen Proportionen.

Aus den Absätzen des komprimierten Ölgases wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche Faraday 1825 untersuchte. Er fand darin zwei neue Kohlenwasserstoffe. Den ersten derselben nannte er Doppeltkohlenwasserstoff (*Bicarburet of Hydrogen*). Es war das später so wichtige Benzol. Der zweite hatte dieselbe Zusammensetzung wie ölbildendes Gas, aber sein spezifisches Gewicht war doppelt so groß als das des letzteren. Er wurde von Berzelius Ditetryl, später Butylen genannt. Daß flüssige Kohlenwasserstoffe in den ätherischen Ölen von Pflanzen vorkommen, hatte zuerst Saussure (1820) nachgewiesen. Für das wichtigste unter ihnen, das Terpentinöl, wurde die Zusammensetzung durch Analysen von Houton-Labillardière und Saussure festgestellt, und Berzelius stellte für dasselbe die Formel C_5H_8 als die einfachste auf. Es schien ihm anfangs sehr merkwürdig, daß das Terpentinöl keinen Sauerstoff enthielte [1]).

Die Cyanverbindungen wurden anfangs, wegen ihrer Bildung aus tierischen Substanzen, den organischen Stoffen zugerechnet, später aber, infolge ihrer einfachen Zusammensetzung, unter den anorganischen Verbindungen behandelt, bis sie wieder ihren Platz in der organischen Chemie fanden, und wo sie bald wegen ihres Verhaltens, ihrer Umwandlungen und Beziehungen zu anderen Verbindungen eine wichtige Rolle spielten.

Scheele hatte, wie schon erwähnt, das „färbende Prinzip" des Berlinerblaus, die Blausäure, entdeckt und stellte mehrere

---

[1]) Berzelius schrieb an Marcet 1818: „Ce serait une chose assez particulière, si ces corps ne contenaient point d'oxygène; cela me tient au coeur d'en avoir une entière certitude. Priez notre savant ami Wollaston d'inventer, une méthode pour s'assurer de l'absence complète d'oxygène dans ces corps. La question est d'une haute importance; mais il faut la tête de Wollaston pour la résoudre" (Söderbaum, Jac. Berzelius lettres I, 3, 181. Upsala 1913).

Salze derselben dar. Die Untersuchungen wurden von Berthollet, Proust u. a. fortgesetzt. Der letztgenannte erklärte sie aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt. Ittner (1809) stellte die wasserfreie gasförmige Blausäure dar und lehrte viele ihrer Verbindungen kennen. Besonders wichtig waren die Untersuchungen von Gay-Lussac (1815), durch welche die Existenz eines zusammengesetzten Körpers, welcher sich ganz wie ein chemisch einfacher verhält, zuerst außer Zweifel gesetzt wurde. Durch seine Analysen wurde die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure bewiesen. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff und behauptete, sie sei die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radikals, welches er „Cyanogène" nannte. Die blausauren Salze waren die Verbindungen dieses Radikals mit Metallen. Er stellte auch das Cyan in isoliertem Zustande dar und zeigte, daß die bei Einwirkung von Chlor auf Blausäure erhaltene Verbindung Chlorcyan ist. Wöhler entdeckte 1822 die Cyansäure und stellte ihre richtige Zusammensetzung fest. Sérullas gewann (1827) das feste Chlorcyan und erhielt daraus mit Wasser eine Säure, die er für reicher an Sauerstoff als die Cyansäure hielt. Sie wurde als die eigentliche Cyansäure angesehen, und Wöhlers Säure wurde cyanige (cyanichte) Säure genannt. Die erstgenannte erhielt Wöhler auch bei der Destillation des Harnstoffs (1829). Im folgenden Jahre fanden Liebig und Wöhler, daß die beiden Säuren dieselbe Zusammensetzung hatten. Die cyanige Säure wurde wieder Cyansäure und die zuerst von Sérullas aufgefundene Säure Cyanursäure genannt. Schon im Jahre 1823 hatte Liebig in der Knallsäure eine Verbindung gefunden, die mit der Cyansäure gleich zusammengesetzt war, was anfangs bezweifelt, durch erneuerte Untersuchungen von Liebig und Wöhler aber bestätigt wurde. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure nebst ihren Salzen wurde von Porrett entdeckt und sodann von Berzelius untersucht, welcher ihre richtige Zusammensetzung ermittelte.

Unter den organischen Verbindungen, welche am Ende der zwanziger Jahre bekannt waren, gab es, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, solche, die bei Verschiedenheiten der Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung hatten. Das erste Beispiel eines solchen Verhältnisses gab der von Dalton wahrgenommene, von Henry und Faraday näher untersuchte Kohlenwasserstoff, der bei Kondensation von Ölgas gewonnen wurde und der dieselbe Zusammensetzung hatte, wie ölbildendes Gas (Äthylen), und wie dies sich mit Chlor verband. Schon Dalton hatte den Gedanken

ausgesprochen, daß der neue Kohlenwasserstoff aus „zwei Atomen ölbildenden Gases“ bestehe. Ungefähr gleichzeitig hatte Liebig (1823), wie schon erwähnt, zu seinem großen Erstaunen gefunden, daß die Salze der Knallsäure dieselbe Zusammensetzung haben, wie die der von Wöhler 1822 untersuchten Cyansäure. Er zweifelte jedoch an der Richtigkeit dieses Befundes und glaubte nachweisen zu können, daß die Analysen von Wöhler fehlerhaft seien. Dieser, den Liebig eines „sechsprozentigen chemischen Bockes“ beschuldigt hatte, wiederholte seine Analysen des cyansauren Silbers und fand seine früheren Bestimmungen bestätigt. Die Sache wurde schließlich ins klare gebracht durch eine nochmalige analytische Untersuchung Liebigs, die sich sowohl auf das cyansaure wie auf das knallsaure Silber erstreckte und definitiv für beide die gleiche Zusammensetzung ergab. Hierdurch war nun eine Tatsache von weitgehender Bedeutung festgestellt worden. Faraday äußerte anläßlich dieser Beobachtung, „daß wir nun gelernt haben, nach Körpern zu suchen, die aus denselben Elementen, in demselben Verhältnis bestehen, aber in ihren Eigenschaften verschieden sind; wahrscheinlich werden sie sich vermehren“.

Diese Tatsachen waren jedoch für die damalige Anschauungsweise zu fremd, um gebührend berücksichtigt zu werden. Im Jahre 1818 hatte Berzelius geäußert, daß auch kleine Differenzen in den Eigenschaften „nicht denkbar wären, wenn entsprechende Unterschiede in der Zusammensetzung nicht möglich wären“. Im selben Jahre schrieb er an Marcet anläßlich einiger Untersuchungen desselben: „Es ist klar, daß ein bestimmter Unterschied in der Zusammensetzung dieser beiden Körper (Zucker und Gummi) vorhanden sein muß, weil sie so viel in ihren chemischen und physischen Eigenschaften voneinander differieren.“ In demselben Briefe entwickelt er den Gedanken, daß es zwei Klassen von organischen Verbindungen gibt, solche, welche immer dieselbe Zusammensetzung besitzen, wo sie in der Natur auch angetroffen werden (wie Oxalsäure, Weinsäure u. a.), und solche, die in verschiedenen Arten (espèces) auftreten, wie z. B. der Zucker, das Fibrin u. a., je nach den Organismen und physiologischen Umständen, unter denen sie gebildet werden. Ein wenig später (1827) war er schon etwas anderer Meinung. Weil die Eigenschaften der organischen Stoffe nicht nur auf ihrer Elementarnatur, sondern auch auf den Zuständen, welche sie in dem lebenden Organismus erhalten, beruhen, wäre „es nicht unmöglich, daß in der organischen Natur zwei Körper vorkommen könnten, welche aus gleichen

Elementen und zu gleichem relativen Gewicht beständen, welche aber durchaus keine gleichen Eigenschaften hätten". Bei der Berichterstattung über Wöhlers Harnstoffsynthese aus cyansaurem Ammoniak äußerte er in seinem Jahresbericht, daß diese Beobachtung zeige, „daß dieselbe Anzahl einfacher Atome in dem zusammengesetzten Atome auf verschiedene Weise untereinander distribuiert" sind. Die Traubensäure, deren Entdeckung schon erwähnt ist, gab schließlich Gewißheit in dieser Frage. Berzelius unterzog 1830 die Zusammensetzung und Sättigungskapazität dieser Säure und Weinsäure einer äußerst genauen Untersuchung[1]) und kam zu dem Resultat, daß, eine Verschiedenheit zwischen ihnen in dieser Hinsicht nicht vorhanden war, daß aber die beiden Säuren nichtsdestoweniger bedeutende Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften zeigten. Er meint, daß, wie wir früher isomorphe Körper von einer gleichen Anzahl Atome verschiedener Elemente haben, so erhalten wir nun eine Klasse heteromorpher Körper von einer gleichen Anzahl Atome von demselben Element zusammengesetzt, aber auf verschiedene Weise unter sich verbunden. An Mitscherlich, um dessen Hilfe er bei einer genauen kristallographischen Untersuchung der beiden Säuren bat, schrieb er[2]): „Du hast nämlich gezeigt, daß bei der Vereinigung verschiedener Elemente in gleicher Anzahl und in gleicher Weise gleich kristallisierende Verbindungen entstehen. Jetzt soll nun gezeigt werden, daß dieselben Elemente, in gleicher Anzahl, aber in verschiedener Weise vereinigt (vielleicht in einer wechselnden relativen Lage der Atome), Verbindungen von verschiedenen chemischen Eigenschaften und verschiedenen Formen hervorbringen."

Anfangs war Berzelius geneigt, derartige Verbindungen „homosynthetische" zu nennen, er zog aber das kürzere „isomerisch" vor, worunter er also Körper verstand, „die bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht (Molekulargewicht) verschiedene Eigenschaften haben". Als eine besondere Art von Körpern wollte er diejenigen ansehen, welchen bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Atomgewichte zukommen und die deswegen verschieden sein müssen. Solche waren das ölbildende Gas und der schon erwähnte, aus Ölgas erhaltene Kohlenwasserstoff. Für diese Erscheinung führte er die Bezeichnung „Polymerie" ein, während er die eigentliche Isomerie auch als „Metamerie"

[1]) Svenska Vet. Akad. Handl. 1830, S. 49.

[2]) A. Mitscherlich, Gesammelte Schriften von Eilh. Mitscherlich, Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen, S. 92. Berlin 1896.

bezeichnete. Den Dimorphismus, welcher bei Auflösung der Stoffe verschwindet, betrachtete er als eine mechanische Erscheinung.

Bei den isomerischen Körpern führte Berzelius die beiden Formen der Zinnsäure, die Knallsäure und Cyansäure, sowie Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure auf. „Die Traubensäure ist, sagt er, gerade zur rechten Zeit gekommen, um dieser Erscheinung eine weitere Entwickelung und Bestätigung zu geben.“ Er vermutete, daß unter den organischen Stoffen eine große Anzahl isomerischer Verbindungen vorkämen und deutete an, daß sie besonders bei den Zuckerarten zu finden wären. Um die isomeren Formen zu bezeichnen, schlug Berzelius den Präfix „Para“ vor und nannte also die Traubensäure Paraweinsäure (bisweilen indessen auch metamorphische Weinsäure). Dabei setzte er zunächst voraus, daß von jeder Art nur zwei Formen vorkommen, „was keineswegs als sichergestellt anzusehen ist, obgleich wir nicht mehrere kennen“.

Der ganze Begriff der Isomerie war anfangs so fremdartig, daß mancher unter den Chemikern denselben mißverstanden oder gar nicht verstanden hat — Knallgas und Wasser wurden von Buchner als Beispiele der Isomerie angeführt —, und Liebig sah sich 1832 veranlaßt, in seiner Zeitschrift in einem besonderen Artikel über die isomeren Körper klarzulegen, „was Isomerie ist und was sie nicht ist“.

Die Lösung des Rätsels der Isomerie überließ Berzelius der Zukunft. Er begnügte sich damit, ganz allgemein von einer verschiedenen Stellung der Atome zu sprechen. Über die Isomerie zwischen Knallsäure und Cyansäure machte er folgende Bemerkung: „Auf Grund der relativen Stellungsweise der Atome eine Erklärung zu wagen und die Art derselben zu beschreiben, ist mehr Vermutung, als man sich erlauben darf. Daß die Stellung der Atome verschieden sein müsse, setzt die isomere Natur dieser Verbindungen an und für sich voraus“.

Auch Dumas hat sich zu dieser Zeit (1832) über die Ursachen der Isomerie ausgesprochen [1]). Ihre Entdeckung hat, äußerte er, „ein neues Prinzip in die Wissenschaft eingeführt“. Es schien ihm unmöglich, daß „les molécules soient disposés au hasard dans une combinaison organique définie“, sondern man müsse „un certain arrangement moléculaire“ annehmen. Wenn dieses

[1]) Ann. de chim. et phys. [2] **47**, 324.

dauernd verändert wird, entstehen isomere Formen, deren Verschiedenheit mehr oder weniger tiefgehend sein kann.

Schon das Jahr 1835 brachte eine in dieser Hinsicht hochwichtige Entdeckung. Bei ihren epochemachenden Untersuchungen über den Holzgeist (s. weiter unten) erkannten Dumas und Peligot[1]) seine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Weingeist. Sie stellten den Äther des Holzgeistes dar, einen gasförmigen Körper, welcher „eines der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie" liefert, indem er mit dem Weingeist gleich zusammengesetzt ist und die beiden Verbindungen in Gasform dasselbe spezifische Gewicht besitzen. „Da nun", so äußern Dumas und Peligot, „die Anzahl und Verdichtung der Atome in beiden Körpern dieselben sind, so muß wohl die Lagerung der Atome in beiden verschieden sein, da man eine so große Verschiedenheit in ihren Eigenschaften bemerkt." Sie beobachteten weiter, daß der Essigäther des Methylalkohols mit dem Ameisensäureäther des Äthylalkohols isomer ist. Beide wurden durch Kochen mit Kalilauge wieder in jene Körper zerlegt, aus denen sie gewonnen waren, weshalb man annehmen mußte, daß die aus den letzteren in sie übergegangenen Atomgruppen oder zusammengesetzten Radikale im gewissen Sinne in ihnen unverändert fortbestehen. Die Isomerie war also hier leicht verständlich, denn was das Methyl (Methylen) weniger an Kohlenstoff und Wasserstoff besaß, als Äthyl (Äthylen), wurde durch die Essigsäure zugebracht. Berzelius begrüßte in seinem Jahresbericht diesen wichtigen Fund als „ein in der Tat höchst interessantes Beispiel einer metamerischen Modifikation, welches mehr als ein anderes lehrt, wie entschieden die chemischen Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers auf der ungleichen relativen Ordnung beruhen, in welcher die einzelnen Atome verteilt sind".

Später hat Berzelius einmal dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Allotropie der Elemente unter Umständen an der Hervorrufung der Isomerie beteiligt sein könnte. Speziell in bezug auf die Kohlenstoffverbindungen äußerte er: „Ob in der großen Anzahl der Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, vorzüglich in der organischen Natur, und bei denen so viele Isomerien vorkommen, auch der verschiedene allotropische Zustand des Kohlenstoffs zur Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beiträgt, darüber wissen wir gar nichts. Vergleicht man aber die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure mit denen der Oxalsäure, so haben

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **15**, 1.

wir einigen Grund, einen solchen Anteil zu vermuten." Diesen Gedanken hat er indessen nicht weiter entwickelt.

Wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, hatte die organische Chemie während der drei ersten Jahrzehnte des Jahrhunderts Fortschritte gemacht, die nicht gering einzuschätzen sind, und dabei nicht unbedeutend an Inhalt und Zusammenhang gewonnen. Es fehlte nicht an Beobachtungen, sie waren aber meistens unerklärt, es waren neue Körper in großer Zahl entdeckt worden, man konnte ihnen aber nicht ihren richtigen Platz anweisen. Die organische Chemie befand sich noch, um einen Ausdruck von Berzelius zu benutzen, im Kindesalter, verglichen mit dem Zustand der anorganischen Chemie. Liebig hat sich über die Zeit anfangs der zwanziger Jahre, als er seine Forschungen begann, folgendermaßen geäußert[1]): „Eine organische Chemie, oder was man heute so nennt, bestand damals noch nicht; Thénard und Gay-Lussac, Berzelius, Prout, Döbereiner hatten zwar den Grund zu der organischen Analyse bereits gelegt, allein selbst die großen Untersuchungen von Chevreul über die fetten Körper erregten viele Jahre hindurch nur geringe Aufmerksamkeit. Die unorganische Chemie nahm noch allzu viele, und zwar die besten Kräfte in Anspruch." Erst von 1830 an schlug die Entwickelung hier ein rascheres Tempo an, und die organische Chemie fing an, mehr und mehr in den Vordergrund der chemischen Forschung zu treten. Das gesammelte empirische Material lud zu theoretischen Erwägungen ein, und andererseits waren die angestellten Theorien geeignet, auch auf die präparativen Untersuchungen befruchtend einzuwirken. Es war ganz naturgemäß, daß die zu lösenden theoretischen Aufgaben gleichzeitig von verschiedenen Forschern in Angriff genommen wurden.

---

[1]) Eigenhändige biographische Aufzeichnungen, loc. cit.

V.

Ätherintheorie. Radikaltheorie.

„Die von Ihnen dargelegten Tatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlaß, daß man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann.“

Berzelius an Liebig und Wöhler.

Das Wort Radikal ist uns oft im vorhergehenden begegnet. Darunter verstand man das Atom oder die Atomgruppe, die in den Sauerstoffverbindungen an den Sauerstoff gebunden ist, „der von Sauerstoff befreite Rest eines Körpers“. Schwefel und Phosphor waren die Radikale der Schwefelsäure und der Phosphorsäure. Schon Lavoisier hatte die organischen Verbindungen als Oxyde von Radikalen bezeichnet, die aus wenigstens zwei Elementen zusammengesetzt sind, und auch nach Berzelius schien der Hauptunterschied in der Zusammensetzung zwischen den anorganischen und organischen Verbindungen darin zu bestehen, daß jene einfache, diese zusammengesetzte Radikale enthielten. Eine weitere Konsequenz wurde aber aus dieser allgemeinen Vorstellung nicht gezogen. Eine bestimmtere und realere Form erhielt dieser Begriff durch Untersuchungen über die Cyanverbindungen, vor allem durch die von Gay-Lussac 1815 ausgeführten, aus denen hervorging, daß das aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radikal (Cyanogen) sich ganz wie ein Element verhält und aus der einen Verbindung in die andere übergeht, ja sogar in freier Form abgeschieden werden kann. Die Cyanverbindungen hatten aber damals noch nicht ihren rechten Platz unter den organischen Verbindungen gefunden. Aus diesem Radikalbegriff ging die erste umfassende Theorie für die innere Zusammensetzung der organischen Verbindungen hervor. Dies geschah im Jahre 1832 durch Liebig und Wöhler.

Aber schon früher war in bezug auf den Alkohol und ihm nahestehende Verbindungen ein Versuch gemacht worden, ihre Zusammensetzungsverhältnisse rationell zu erklären. Gay-Lussac

hatte im Jahre 1815 gefunden, daß das Volumgewicht des Alkoholdampfes ebenso groß wie die Summe der Volumengewichte von ölbildendem Gas und Wasser war, und das des Äthers = 1 Vol. des letzteren + 2 des ersteren, wonach diese Körper Verbindungen des ölbildenden Gases mit Wasser zu sein schienen, eine Meinung, die sich gewissermaßen an die Stahlsche Auffassung des Alkohols, als aus dem brennbaren und dem wässerigen Prinzip zusammengesetzt, anlehnte. Im folgenden Jahre zeigten Robiquet und Colin, daß Salzäther (Äthylchlorid) sich als eine Verbindung von Salzsäure mit ölbildendem Gase betrachten läßt. Auf diese Beobachtungen und ihre eigenen sorgfältigen Untersuchungen der Schwefelweinsäure und der übrigen damals bekannten zusammengesetzten Äther gestützt, haben Dumas und Boullay[1]) die Idee entwickelt, nach welcher das ölbildende Gas ein gemeinsamer Bestandteil in Alkohol, Äther und den zusammengesetzten Äthern sein sollte, für den Berzelius den Namen Ätherin vorschlug. Es konnte als eine Salzbasis aufgefaßt werden, die sich mit Wasser und Säuren vereinigen kann. „L'hydrogène bicarboné joue le rôle d'un alcali très puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque, et qu'il en offrirait peut-être la plupart des réactions, s'il était comme lui soluble dans l'eau.“ Gewöhnlicher Äther wäre dann sein erstes und Alkohol sein zweites Hydrat, und die zusammengesetzten Äther wären seine Salze, wodurch man einen Parallelismus mit Ammoniak und dessen Verbindungen erhalten würde, unter der Voraussetzung nämlich, daß diese Ammoniak als wirklichen Bestandteil enthalten, wie es bei den französischen Chemikern allgemein angenommen wurde.

Ätherin . .	C_2H_4 [2])	NH_3	Ammoniak
Salzs. Äther	$C_2H_4 + HCl$	$NH_3 + HCl$	Salmiak
Äther . . .	$2\,C_2H_4 + H_2O$	$2\,NH_3 + H_2O$	Ammoniumoxyd
Alkohol . .	$2\,C_2H_4 + 2\,H_2O$		—
Essigäther	$2\,C_2H_4 + C_4H_6O_3 + H_2O$	$2\,NH_3 + C_2H_3O + H_2O$	Essigs. Ammoniak
Oxaläther .	$2\,C_2H_4 + C_2O_3 + H_2O$	$2\,NH_3 + C_2O_3 + H_2O$	Oxals. Ammoniak

usw.

Es lag in dieser Theorie ein Bestreben vor, eine ganze Körperklasse nach einem einheitlichen Gesichtspunkt und nach Art der Zusammensetzung anorganischer Verbindungen zu betrachten.

[1]) Ann. de chim. et phys. [2] 37, 15.

[2]) Dumas nahm die Atomgewichte C = 6 und O = 16 (bei H = 1) an und schrieb also Ätherin C_4H_4 oder $2\,C_2H_2$.

Diese Theorie zeigte zum ersten Male, daß die Prozesse, die sich auf dem Gebiete der organischen Chemie abspielen, nach denselben einfachen und präzisen Gleichungen verlaufen, welche man bisher als ein Vorrecht der Mineralchemie gehalten hatte. Die einfache Übersichtlichkeit, welche die Hypothese den hierher gehörenden Verbindungen bot, veranlaßte, daß sie allgemein adoptiert wurde. Nur Berzelius nahm einen etwas abweichenden Standpunkt ein. Er gestand, daß diese Auffassung infolge der einfachen Reaktionen, zu denen sie führte, Aufmerksamkeit verdiene. Er hatte mehrmals ihre Verwertung als eine bequeme Vorstellungsart gebraucht und hatte sich einige Jahre derselben bedient; er kam aber immer mehr zu dem Standpunkt, diese Ansicht als nicht richtig anzunehmen. Sie entbehrte in seinen Augen der realen Bedeutung — die Hydrate des fraglichen Alkalis, Alkohol und Äther, reagieren ja gar nicht alkalisch — und stimmte nicht mit dem überein, was seines Erachtens „die Grundidee“ in den organischen Verbindungen war, daß sie Oxyde zusammengesetzter Radikale wären.

Zu einer ähnlichen Frage hatte er schon früher Stellung genommen. Döbereiner hatte den Gedanken ausgesprochen, daß die organischen Säuren aus binären Verbindungen zusammengesetzt seien, z. B. Oxalsäure aus einem Atom Kohlenoxyd und einem Atom Kohlensäure, weil sie in diese Stoffe zerlegt werden können. Über diese Art die organischen Verbindungen zu betrachten, äußerte Berzelius, „daß sie zwar nicht ohne großes Interesse sei, weil sie eine leicht verständliche, figürliche Darstellung ihrer Zusammensetzung gäbe, daß sie aber nicht richtig sein könne, weil die Mannigfaltigkeit der von wenigen Elementen zusammengesetzten Naturprodukte mit einem Gesetze ganz unvereinbar sei, das die Möglichkeiten für Verbindungen so bedeutend beschränkt“. Auch schien ihm eine solche Zusammensetzung in elektrochemischer Hinsicht nicht vereinbar mit der Natur der starken vegetabilischen Säuren, welche, bei einer solchen Verbindung von zwei binären Komponenten, eher Salzcharakter haben würden. Es war nicht die dualistische Betrachtungsweise an und für sich, sondern es waren die elektrochemischen Gegensätze, die für Berzelius in solchen Fragen maßgebend waren.

„Wenn es gelingt, in dem dunklen Gebiete der organischen Natur auf einen lichten Punkt zu treffen, der uns wie einer der Eingänge erscheint, durch die wir vielleicht auf die wahren Wege zur Erforschung und Erkennung dieses Gebietes gelangen können,

so hat man immer Ursache sich Glück zu wünschen, selbst wenn man sich der Unerschöpftheit des vorgesetzten Gegenstandes bewußt ist." Mit diesen Worten beginnen Liebig und Wöhler ihre im Jahre 1832 veröffentlichte berühmte Abhandlung über das Radikal der Benzoesäure[1]). Die organische Chemie lag in der Tat zu dieser Zeit wie ein undurchdringlicher Wald vor dem Forscher. Man ahnte ihre Tiefe und große Umfassung und die Wunderdinge, die sie enthielt, man mußte sich aber begnügen, die einzelnen nächsten Gegenstände von außen, sozusagen vom Rande, zu betrachten und zu beschreiben. Wir verstehen deshalb die Gefühle sehr gut, mit welchen man die Untersuchungen begrüßte, die, wenn auch anfangs nur auf einem Punkte, ein Eindringen in dieses unbekannte Reich zu ermöglichen schienen. Und die jungen Forscher haben die Bedeutung ihrer Arbeit keineswegs überschätzt.

Liebig und Wöhler, die das Bittermandelöl einer näheren Untersuchung unterworfen hatten, sahen, daß dieses durch Aufnahme von Sauerstoff sich in Benzoesäure verwandelte, und es gelang ihnen aus dieser Verbindungen wie Benzoylchlorid, Benzoylsulfid, Benzoylcyanid, Benzamid usw. darzustellen. Sie zeigten weiter, wie bei den Reaktionen, welche zur Bildung dieser Stoffe führen, eine Gruppe von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, $C_{14}H_{10}O_2$ ($= 2\,C_7H_5O$), intakt bleibt. Man findet sie bei ihnen allen wieder, mit anderen Elementen verbunden, und sie erscheint folglich ungezwungener als ein in ihnen vorhandenes, gemeinschaftliches, zusammengesetztes Radikal („zusammengesetzter Grundstoff"). Sie nannten es Benzoyl. Das Bittermandelöl bildete die Wasserstoffverbindung dieses Radikals, wasserfreie Benzoesäure (Anhydrid) dessen Sauerstoffverbindung. In der Benzoesäure ist es an Sauerstoff und Wasser gebunden, im Chlorid an Chlor, im Cyanid an Cyan, im Amid an NH_2 usw.

„Das Vertreten der 2 Atome Wasserstoff in dem reinen Bittermandelöl", sagen die Verfasser, die diese Verbindung $C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H$ formulierten, „durch die Salzbildner scheint uns in allen Fällen ein scharfer Beweis für die Annahme zu sein, daß dieser Wasserstoff mit den anderen Elementen in einer besonderen Art von Verbindung ist; diese besondere Art der Verbindung läßt sich durch den Begriff von Radikal, der aus der unorganischen Chemie entlehnt ist, mehr andeuten als scharf bezeichnen." Das Vor-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 249.

handensein des Radikals in der Verbindung schien ihnen somit außer Zweifel zu sein.

Liebig und Wöhler teilten Berzelius die wichtigsten Resultate mit, zu denen ihre Untersuchung geführt hatte, und seine bekannte Antwort wurde im Zusammenhang mit ihrer Abhandlung veröffentlicht [1]. Nachdem Berzelius zuerst eine Kontroverse hinsichtlich der prozentischen Zusammensetzung der Benzoesäure diskutiert hatte, sagt er:

„Die Resultate, welche Sie aus der Untersuchung des Bittermandelöls gezogen haben, sind gewiß die wichtigsten, die man in der vegetabilischen Chemie bis jetzt gewonnen hat, und versprechen über diesen Teil der Wissenschaft ein unerwartetes Licht zu verbreiten. Der Umstand, daß ein Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, sich mit anderen Körpern, besonders aber mit Salz- und Basenbildnern, nach Art der einfachen Körper verbindet, entscheidet, daß es ternär zusammengesetzte Atome (der ersten Ordnung) gibt, und das Radikal der Benzoesäure ist das erste mit Gewißheit dargelegte Beispiel eines ternären Körpers, welcher die Eigenschaften eines einfachen besitzt. Es ist zwar wahr, daß wir vorher das Schwefelcyan für einen solchen gehalten haben, allein Sie wissen, daß seine Verbindungen auch als Schwefelsalze betrachtet werden konnten, und dieser Körper selbst schien ein Sulfuretum von Cyan zu sein. Die von Ihnen dargelegten Tatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlaß, daß man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann.“

Sein erster Gedanke war, diesem Radikale einen Namen zu geben, der eine Morgendämmerung in der organischen Chemie angedeutet hätte (Proin, Orthrin), er läßt aber den Vorschlag aus praktischen Gründen fallen und stimmte der Benennung Benzoyl bei. Und doch stimmte diese Annahme von einem ternären sauerstoffhaltigen Radikal als einem wirklichen Bestandteil der Verbindungen mit der allgemeinen chemischen Anschauungsweise Berzelius' nicht überein. Die besondere, sozusagen dominierende Stellung, die der Sauerstoff unter den Elementen einnahm, wurde in der Tat durch das angenommene Benzoylradikal stark erschüttert.

Auch hatte Berzelius selbst ein Gefühl davon, und es dauerte nicht lange, bis er sich skeptisch der wirklichen Existenz des

[1] Ann. Chem. Pharm. 3, 282.

ternären sauerstoffhaltigen Radikals gegenüber zu fühlen begann. Nachdem er in seinem im Jahre 1833 veröffentlichten Jahresberichte die Untersuchungen über das Bittermandelöl und die Benzoesäure auseinandergesetzt hatte, sagt er: „Die oben angeführten Tatsachen zeigen, daß das Benzoyl in diesen Verbindungen sich ganz wie ein einfacher Körper verhält. Es ist ein Neuling in der zuvor engen Klasse der zusammengesetzten Körper, welche die Eigenschaft besitzen, den einfachen nachzuahmen, und welche zuvor nur aus Ammonium, Cyan und Schwefelcyan bestanden. Diese Körper, die wir Elementnachahmer nennen können, werden vielleicht in kurzer Zeit mehr an der Zahl werden. Das Benzoyl aber ist zusammengesetzt. Es muß auch seine rationale Formel besitzen. Und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung betrachtet werden soll, so scheint es mir am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radikal $C_{14}H_{10}$ und zwei Atomen Sauerstoff anzusehen.“

Während Berzelius anfangs das Benzoylradikal $C_{14}H_{10}O_2$ mit dem Zeichen Bz bezeichnet hatte und folglich z. B. die Benzoesäure $BzO + H_2O$ formulierte, bezeichnete er nun die Kohlenwasserstoffgruppe $C_{14}H_{10}$ mit Bz und die Benzoesäure also $BzO_3 + H_2O$, wo somit ein deutlicher Widerwillen gegen die Annahme hervortritt, daß der Sauerstoff in das Radikal eingehe.

Später entwickelt er näher seine Ansichten in dieser Frage [1]. Er betont, daß diese wohl von denen Wöhlers und Liebigs abweichen, findet jedoch keinen Widerspruch zwischen den Auffassungen, denn beide können richtig sein und sind es wahrscheinlich auch. Er fügt aber hinzu: „Wenn es indessen gegeben ist, daß das Benzoyl, als zusammengesetzter Körper betrachtet, sein negatives und sein positives Element haben müsse, und wir es, solange wir noch nichts darüber wissen, wie in dem Atome eines zusammengesetzten Körpers die einfachen Atome zueinander plaziert sind, am einfachsten als eine Verbindung von Sauerstoff, als negatives Element, betrachten können, so ist es klar, daß das Benzoyl, ungeachtet aller seiner mit den Radikalen der Säuren analogen Eigenschaften, dann noch wie eine Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff, d. h. wie ein Oxyd betrachtet werden muß.“ Er hebt besonders hervor, wie diese Theorie, ohne den empirischen Fakta zu widersprechen, mit den Vorstellungen von den anorganischen Säuren völlig harmoniere. Im Jahre 1838

[1]) Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., VI, S. 205.

äußerte er sich bestimmt gegen das sauerstoffhaltige Benzoylradikal. Berzelius galt es besonders, das Resultat der Untersuchungen in Übereinstimmung mit der elektrochemischen Lehre zu bringen, die seines Erachtens der einzige Grund war, auf dem eine Auffassung von den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen erbaut werden konnte.

Irgend einen weiteren Austausch der Ansichten hinsichtlich der Zusammensetzung der Benzoylverbindungen veranlaßte diese etwas veränderte Auffassung Berzelius' nicht. Liebig trat nicht direkt dagegen auf, wenn er sie auch nicht billigte. Was Dumas betrifft, so gefiel ihm die Benzoyltheorie, sie überzeugte ihn aber nicht. Er widmete ihr in seinem „Traité de Chimie" ein besonderes Kapitel, betonte aber, daß das Radikal der hierher gehörenden Verbindungen auch $C_{14}H_{10}$ sein könnte, das er Benzogen nannte.

Nur Mitscherlich, der die an sich so sehr wichtige Beobachtung gemacht hatte, daß Benzoesäure bei Erhitzung mit Kalk in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff zerfällt, der sich mit Faradays „Bicarburet of Hydrogen" identisch zeigte und infolge obenerwähnter Bildungsart den Namen „Benzol" erhielt, trat gegen die Benzoyltheorie auf. Es schien ihm weit einfacher, die Benzoesäure als eine Verbindung von Benzol als Radikal mit Kohlensäure zu betrachten. Liebig kritisierte die Ansicht Mitscherlichs, indem er unter anderem ironisch betonte, daß, wenn der von Mitscherlich eingeschlagene Weg zur Entdeckung von Radikalen richtig wäre, die größte Hoffnung, solche zu finden, in den von Reichenbach und Unverdorben dargestellten zahlreichen Trockendestillationsprodukten von Holz usw. vorläge. Man brauche nur die erforderliche Menge Kohlenstoff, Ammoniak, Kohlensäure usw. abzuziehen, um mit Sicherheit die schönste Übereinstimmung zu erreichen. Auch Berzelius zeigt die Haltlosigkeit dieser Auffassung der Benzoesäure als „Benzinkohlensäure", unter anderem, weil sie nicht das Vorhandensein einer wasserfreien Benzoesäure (Benzoesäureanhydrid) zuläßt. „Deine Untersuchungen über Benzin", schrieb er an Mitscherlich, „sind höchst interessant. Nicht in gleichem Grade ist es Deine Theorie von der Zusammensetzung der Benzoesäure, in die ich unmöglich einstimmen kann[1])." Das Prinzip selbst, woraus Mitscherlich

[1]) In seiner Antwort auf den Brief äußerte Mitscherlich: „Diese Arbeit über Benzin sowie die Bekanntmachung derselben ist mir sehr verleidet und ich wünsche recht sehr, daß ich sie nie angefangen hätte, da es

die nähere Zusammensetzung einer Verbindung abzuleiten sucht, mißbilligen sowohl Berzelius als Liebig entschieden.

Zwei Jahre später fanden Dumas und Péligot[1]) im Zimtöl (Zimtaldehyd) eine Verbindung, die sich dem Bittermandelöl wesentlich analog zeigte. Sie verwandelte sich in Zimtsäure unter denselben Bedingungen, wie das Bittermandelöl in Benzoesäure, weshalb in derselben ein mit Benzoyl analoges Radikal, Cinnamyl, $C_{18}H_{14}O_2$ ($= 2\,C_9H_7O$) vorhanden zu sein schien. Der Zimtaldehyd war nach dieser Auffassung, welcher sich Dumas nicht entschieden anschloß, $C_{18}H_{14}O_2 + H_2$ (Cinnamylwasserstoff) und die Zimtsäure, $C_{18}H_{14}O_2 + O + H_2O$. Da aber das Cinnamylradikal sich leicht veränderlich zeigte (die Zimtsäure verwandelt sich bei Oxydation in Benzoesäure), spielte es keine größere Rolle in der Geschichte der Radikaltheorie.

Bezüglich der rationalen Zusammensetzung des Bittermandelöls, der Benzoesäure und der Benzoylverbindungen herrschte folglich im großen ganzen Übereinstimmung in dem chemischen Lager; die erwähnte Divergenz bezog sich hauptsächlich auf die sekundäre Frage, ob der Sauerstoff im Benzoyl dem Radikale integrierend gehöre oder nicht. Dieser Umstand war zwar aus dem Gesichtspunkte der herrschenden dualistischen Auffassung von keiner geringen Bedeutung, er wurde aber vorläufig nicht in den Vordergrund geschoben.

Die Frage nach der Feststellung der rationalen Zusammensetzung organischer Verbindungen im Lichte der Radikaltheorie wurde inzwischen durch die Untersuchungen über die Benzoylverbindungen weit aktueller als bis dahin. Die Aufgabe hatte eine realere Bedeutung erhalten, nachdem die Radikale als wirkliche Elemente der organischen Verbindungen betrachtet werden konnten. Die Gruppe von Verbindungen, welche den Alkohol, Äther und mit ihnen genetisch zusammenhängende Stoffe umfaßt, zog wieder die Aufmerksamkeit der leitenden Chemiker auf sich.

Im vorhergehenden wurde schon die von Dumas und Boullay entwickelte Idee erwähnt, die sogenannte Ätherintheorie, nach welcher das ölbildende Gas C_4H_8 oder C_2H_4 (Äthylen) ein gemeinsamer Bestandteil dieser Verbindungen sein sollte. Die einfache Übersichtlichkeit, welche die Theorie den hierher gehörenden Verbindungen bot, veranlaßte, daß dieselbe allgemein

zum erstenmal ist, daß Du meine Ansicht nicht billigst, wodurch sie, wie die Resultate der Arbeit, für mich allen Wert verlieren" (a. a. O., S. 110).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 50.

adoptiert wurde. Nur Berzelius nahm, wie schon erwähnt, einen etwas abweichenden Standpunkt ein.

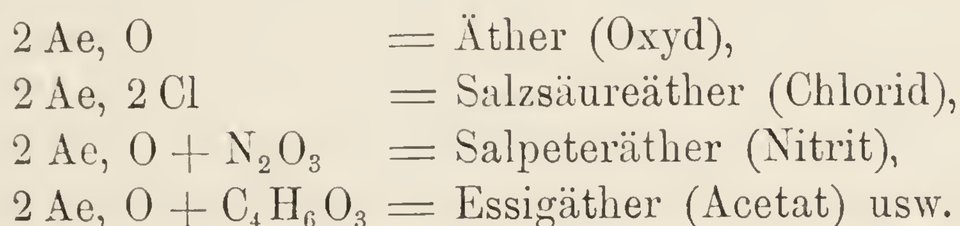
Besonders waren es zwei im Jahre 1832 ausgeführte Untersuchungen, die in dieser Hinsicht für ihn bestimmend wurden, die eine die Arbeit Pelouzes über „Die Weinphosphorsäure" (Äthylphosphorsäure), die andere die Untersuchungen Magnus' über „Die Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Alkohol und Äther", welche unter anderem zur Entdeckung der Isäthionsäure führten. Ihr Bariumsalz zeigte sich, nach der Ätherintheorie formuliert, auf folgende Weise zusammengesetzt: $C_4H_8 + 2SO_3 + BaO + H_2O$, während das Salz der Weinschwefelsäure (Äthylschwefelsäure) nach der Analyse Liebigs und Wöhlers durch die Formel $C_4H_8 + 2SO_3 + BaO + 2H_2O$ ausgedrückt werden mußte. Die beiden Säuren würden folglich dieselben Grundsubstanzen enthalten ($C_4H_8 + 2SO_3$), und ihre Nichtidentität würde also nur von verschiedenem Wassergehalt abhängen, was betreffs der großen Verschiedenheit der Säuren unter sich nicht wahrscheinlich schien, und außerdem konnte die Isäthionsäure durch Aufnahme von Wasser nicht in Weinschwefelsäure überführt werden. Berzelius[1]) schrieb hierüber: „Das Dasein derselben scheint mir eine Art Einwendung gegen die Anwendung von Ätherin als selbständigem Körper in Verbindung mit verschiedenen Quantitäten Wasser in Alkohol und Äther zu enthalten; sie deuten eher darauf hin, daß sie als unorganische Oxyde in verschiedenen Verbindungen mit Kohlen- und Wasserstoff angesehen werden müssen, welche durch den Einfluß anderer Körper leicht ihre Bestandteile umsetzen. Will man so, wie in diesen Säuren, sich des Ätherins in Verbindung mit Schwefelsäure und verschiedenen Quantitäten Wasser bedienen, so kann man nicht einsehen, warum diese verschiedenen Quantitäten Wasser hier einen wesentlicheren Unterschied zwischen den Säuren und Salzen machen sollen als ein Atom Wasser mehr oder weniger in anderen Säuren und Salzen. Es wird folglich notwendig sein, anzunehmen, daß der Sauerstoff und Wasserstoff, wovon die eine Säure mehr als die andere enthält, mit der Säure in anderer Weise verbunden ist denn als ein additionelles Atom Wasser."

Berzelius entwickelt seine Ansichten näher sowohl in einem im Zusammenhang mit der Abhandlung Magnus' in den Annalen

---

[1]) Briefe von Berzelius an G. Magnus, herausgeg. von Edv. Hjelt 1899, S. 79.

der Pharmazie veröffentlichten Brief an Liebig als in seinem Jahresbericht vom Jahre 1834 und in einem Artikel, der aus diesem übersetzt wurde und in Poggendorffs Annalen unter dem Titel: „Betrachtungen über die Zusammensetzung organischer Atome“ veröffentlicht wurde. Sowohl daraus, daß die Weinphosphorsäure und ihre Salze beim Erhitzen das Wasser, welches sie nach der Ätherintheorie enthalten, nicht verlieren und auch nicht Alkohol abgeben, als auch aus den Untersuchungen Magnus' ergibt sich, nach der Ansicht Berzelius', ungezwungen, daß das Wasser hier in einer ganz anderen Form denn als Wasser vorhanden ist, und jene andere Form kann nichts anderes sein als die des Äthers. Daraus muß aber folgen, daß Alkohol und Äther nicht Hydrate derselben Basis sind. Die Ätherinformeln $C_4H_8 + H_2O$ und $C_4H_8 + 2H_2O$ können folglich nicht richtig sein, sondern die Zusammensetzung des Alkohols und des Äthers muß durch die Formeln $C_2H_6 + O$ und $C_4H_{10} + O$ ausgedrückt werden. Das Radikal des Alkohols wäre also C_2H_6 und dasjenige des Äthers C_4H_{10}. Berzelius bezeichnet das Radikal C_2H_5 = Ae und formuliert wie folgt:



2 Ae, O = Äther (Oxyd),
2 Ae, 2 Cl = Salzsäureäther (Chlorid),
2 Ae, O + N_2O_3 = Salpeteräther (Nitrit),
2 Ae, O + $C_4H_6O_3$ = Essigäther (Acetat) usw.

Liebig war bei seiner Analyse von Holzgeist zu der Formel C_2H_5O gelangt[1]), und Berzelius betrachtete auch diese Verbindung als ein Oxyd des Äthyls, Ae + O. Zwischen Äther und Holzgeist würde dasselbe Verhältnis vorhanden sein wie zwischen Cu_2O und CuO.

Die zusammengesetzten Äther zeigten sich folglich als Verbindungen zwischen gewöhnlichem Äther als Basis und einer Säure, wodurch man einen vollständigen Parallelismus zwischen den anorganischen Salzen und diesen Verbindungen erhielt. Das Radikal $C_2H_5(C_4H_{10})$ nahm hier dieselbe Stellung ein wie die Gruppe $NH_4(N_2H_8)$ nach der Ammoniumtheorie in den Ammoniaksalzen, eine Theorie, die nicht nur Berzelius geltend machte, sondern auch allgemein von den Chemikern adoptiert wurde, abgesehen von denjenigen, die der französischen Schule angehörten. Zu

---

[1]) Dieses falsche Resultat beruhte darauf, daß das Präparat, das Liebig analysiert hatte, durch Aceton (oder Mesit, wie es damals genannt wurde) verunreinigt war.

gleicher Zeit hatte Kane in England den Gedanken ausgesprochen, in Alkohol und Äther wäre ein Stoff vorhanden, den er „Aethereum" nannte, und der aus ölbildendem Gas und Wasserstoff auf dieselbe Weise entstünde, wie Ammonium aus Ammoniak und Wasserstoff. Die Abhandlung Kanes wurde jedoch erst, nachdem Berzelius und auch Liebig derartige Ideen ausgesprochen hatten, beachtet.

Berzelius sah nun seine Auffassung bestätigt, daß die organischen Verbindungen nur durch ein Vergleichen mit den anorganischen erklärt werden könnten. „In der unorganischen Chemie", sagt er, „ist man übereingekommen, alle Verbindungen binärisch, d. h. aus einem positiven und einem negativen Bestandteile entstanden, zu betrachten. Solange wir nur diese beiden Kräfte und Gegensätze haben, werden wir von selbst darauf hingewiesen, in den organischen Zusammensetzungen von gleichen Gruppen auszugehen." Mit sichtlicher Befriedigung konnte Berzelius zu einer Anschauungsweise zurückkehren, die mit seiner dualistischen Theorie harmonierte, und die ihm gestattete, die organischen Sauerstoffverbindungen als Oxyde zusammengesetzter Radikale zu betrachten. „Es fällt nun ein helleres Licht auf die organische Zusammensetzung", schreibt er an Wöhler.

Liebig hatte ungefähr dieselben Gedanken gehegt und schloß sich der Auffassung Berzelius' an: „Wir bedürfen in der organischen Chemie neuer Vorstellungsweisen, das Material wächst unablässig an und muß geordnet werden." Auch Liebig findet, man müsse hierbei auf die festen Lehren der anorganischen Chemie bauen. „Der Unterschied der anorganischen Verbindungen", sagt er, „von den organischen verschwindet somit immer mehr und mehr, ich habe immer die Meinung gehabt, daß in der organischen Natur die Prinzipien der anorganischen, festgestellt durch unzählige Erfahrungen, sich nur wiederholen dürfen, aber in Modifikationen, die ebenso unendlich sind als wie die Natur selbst" [1]).

Im folgenden Jahre 1834 publizierte Liebig eine Abhandlung „Über die Konstitution des Äthers und seiner Verbindungen" [2]). Er hatte alle hierher gehörenden Verhältnisse einer eingehenden Prüfung unterzogen, die Ätherintheorie unbefriedigend gefunden und war zu derselben Auffassung wie Berzelius gekommen, daß nämlich der Äther das Oxyd eines Radikals C_4H_{10} sei, das er

---

[1]) J. Carrière, Berzelius und Liebig, ihre Briefe 1831 bis 1845, S. 61.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 9, 1.

Äthyl nannte (das Aethereum Kanes). Die zusammengesetzten Äther waren die Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren (wasserfreien). Er findet, daß diese Ansicht zu den bestgegründeten in der Chemie gehört, und daß ihr keine andere Theorie mit ebenso großer Gewißheit an die Seite gesetzt werden kann. „Es ist", sagt er, „mehr als eine Meinung, es ist eine unwidersprechliche Tatsache, und ohne in Irrtümer und Trugschlüsse zu fallen, kann man keine andere wählen."

Drei Umstände waren ihm als direkte Beweise für die Ansicht Dumas' und Boullays, d. h. das Vorhandensein von ölbildendem Gas (Ätherin) in den hierher gehörigen Verbindungen erschienen: nämlich die Bildung von „oxalweinsaurem Ammoniak" (Oxamäthan) durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther, die von Zeise durch Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol dargestellten Verbindungen und die Beobachtung Hennels, daß sich ölbildendes Gas mit konzentrierter Schwefelsäure direkt zu Weinschwefelsäure (Äthylschwefelsäure) verbindet. Durch eine experimentelle Untersuchung glaubte Liebig die Unhaltbarkeit dieser Stützen der Ätherintheorie darlegen zu können.

Das Oxamäthan wurde nach der Ätherintheorie als eine Verbindung von Oxalsäure, ölbildendem Gas und Ammoniak, $C_2O_3 + C_2H_4 + NH_3$, aufgefaßt und konnte, wie hieraus hervorgeht, nicht Äther enthalten. Als Liebig diese Verbindung darzustellen versuchte, um ihre Zusammensetzung näher zu erforschen, erhielt er nur Oxamid und schloß daraus, daß das Oxamäthan Dumas' und Boullays gar nicht vorhanden sei. Auch bezüglich des Zeiseschen Salzes, das als eine Verbindung zwischen Platinchlorür (Chlorkalium) und ölbildendem Gas formuliert wurde, lag nach der Ansicht Liebigs eine Mißdeutung der Analysenresultate vor. Dieses enthielt zweifelsohne Sauerstoff, weshalb man nicht gezwungen wäre, in dem Salze das Kohlenwasserstoffradikal C_4H_8 anzunehmen, sondern daß höchstwahrscheinlich Äther zugegen sei. Schließlich zeigte sich bei einer Wiederholung der Versuche Hennels, daß Schwefelsäure äußerst geringe Mengen ölbildendes Gas absorbiert, nicht mehr als es Alkohol und andere Lösungsmittel tun, weshalb eine Verbindung zwischen dem Gas und der Säure sichtlich nicht vorhanden sein konnte. Infolge dieser Versuchsresultate und in Anbetracht des Umstandes, daß Alkohol, aber nicht Äther, von solchen Chloriden wie Chlorphosphor, die Wasser zersetzen, beeinflußt wird, findet sich Liebig berechtigt, folgende Thesen aufzustellen:

1. „Daß die Ansicht von Dumas und Boullay über die Konstitution des Äthers mit keiner einzigen Tatsache belegt werden kann, daß sie der Erfahrung nicht entspricht und mithin verworfen werden muß;

2. daß die einzige folgerichtige Ansicht, der keine einzige Tatsache widerstreitet und welche im Gegenteil alle Erscheinungen, die bei seinen Verbindungen beobachtet werden, befriedigend erklärt, darin besteht, daß man den Äther als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radikals $C_4H_{10}O$ betrachtet."

Er spricht weiter seine Überzeugung aus, daß es wohl einmal gelingen werde, das Kohlenwasserstoffradikal C_4H_{10}, Äthyl, in freier Form darzustellen, obgleich die Versuche, die er in dieser Hinsicht machte (die Einwirkung des Kaliums auf Äther und salzsauren Äther), kein entscheidendes Resultat gegeben hatten.

In einem Punkte aber trennten sich die Ansichten Liebigs und Berzelius', indem jener das Radikal C_4H_{10} auch im Alkohol annahm, der dann das Hydrat des Äthers oder das Oxydhydrat des Radikals (Äthyloxydhydrat) wäre. Daß der Alkohol Wasser enthalte, schien ihm aus dem verschiedenen Verhalten des Alkohols und des Äthers zu Säuren, die von dem Alkohol das Element des Wassers wegnehmen, und zu Chlorphosphor, der mit Alkohol, aber nicht mit Äther reagiert, hervorzugehen. Das niedrigere spezifische Gewicht des Alkoholdampfes im Vergleich mit dem des Ätherdampfes schien ihm nicht dagegen zu sprechen, daß sie dasselbe Radikal enthielten. Im Gegenteil fand er, daß die Beobachtung Gay-Lussacs, daß das Volumgewicht des Alkoholdampfes dasselbe sei wie dasjenige einer Mischung von Äther- und Wasserdampf, darauf deute, daß diese die Bestandteile des Alkohols wären, die „auf keine innige Weise miteinander zusammenhängen". Die richtige Bedeutung des Gesetzes Avogadros war noch nicht in das Bewußtsein der Chemiker eingedrungen. In den Formeln Dumas' war das verschiedene Volumgewicht des Äther- und des Alkoholdampfes beachtet worden, und ebenso fand es einen Ausdruck in den verschiedenen Oxydformeln Berzelius' für diese Verbindungen. Liebig machte seine Untersuchungen auch an anderen organischen Verbindungen. Unter anderem schien es ihm wahrscheinlich, daß Äthyl (Äther) auch ein Bestandteil der Zuckerarten sei. Den Traubenzucker bezeichnet er mithin $4\,CO_2 + 2\,C_4H_{10}O + 4\,H_2O$. Dumas hatte früher in diesen Stoffen das Radikal C_2H_4 angenommen.

Liebig hatte sich geirrt, als er die Existenz des Oxamäthans leugnete. Dumas zeigte, daß diese Verbindung aus Oxaläther erhalten wird, wenn man anstatt wasserhaltigen Ammoniaks trockenes Ammoniakgas einwirken läßt, und es gelang ihm, eine analog zusammengesetzte Verbindung im Urethan zu finden, das er durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxydäther (Chlorkohlensäureester) dargestellt hatte. Er betont mit Wohlgefallen, daß die Äthertheorie diese Verbindungen unerklärt lassen müsse, und verharrt auf seiner Ansicht über den Kohlenwasserstoff $C_2H_4(C_4H_8)$ als das basische Radikal aller hierher gehörenden Stoffe. Zeise zeigt auch das Unberechtigte in der Kritik, die von Liebig gegen seine Untersuchungen gerichtet worden war.

In dem Punkte, in welchem sich die Ansichten Liebigs und Berzelius' voneinander trennten, und namentlich darin, daß der Alkohol ein Hydrat des Äthers wäre, hielt letzterer an seiner Auffassung fest, daß er ein Oxyd des Radikals C_2H_6 wäre, und legte eigentümlicherweise das Hauptgewicht auf die verschiedenen äußeren Eigenschaften, den Geschmack, Geruch usw. des Alkohols, des Äthers und der Ätherarten, eine Verschiedenheit, welche die Verbindung mit Wasser nach seiner Ansicht schwerlich ergeben könne. Noch zwei Jahre später schreibt er[1]: „Ich kann immer noch nicht in meinen Kopf kriegen, daß der Alkohol ein Hydrat des Äthyloxyds sein soll, da alle neutralen Verbindungen des Äthyloxyds und sogar Äthylchlorür, -bromür usw. die Haupteigenschaften von Äther haben, welche durch einen so schwach elektronegativen Körper wie das Wasser vertilgt werden sollten. — — Wenn der Alkohol Wasser enthielte, so würde sich dieses Wasser auch mit Kalk oder Baryt verbinden und Äthyloxyd abgeschieden werden.“ Liebig findet, daß die Löslichkeit des Alkohols in Wasser und seine im übrigen von den zusammengesetzten Äthern abweichenden Eigenschaften eben davon bedingt sind, daß er Wasser enthält. Der Einwendung, daß starke Alkalien Äther aus Alkohol nicht abscheiden, begegnet Liebig damit, daß die Ätherbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auch nicht von Wasserentziehung abhängt, sondern im Gegenteil darauf beruht, daß die Säure sich zunächst mit dem Äther zu Ätherschwefelsäure verbindet, die dann Äther ergibt. In diesem Punkte wurde jedoch eine Übereinstimmung zwischen den beiden Hauptvertretern der Radikaltheorie nicht erzielt. In der dritten Auflage seines

---

[1]) Brief vom 3. Januar 1837. Carrière, a. a. O., S. 119.

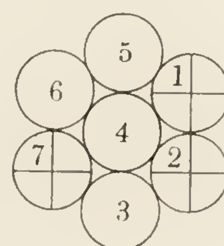
großen Lehrbuches (1839) betont wohl Berzelius, daß das chemische Verhalten des Alkohols in gewisser Hinsicht so gut mit der Auffassung von demselben als Hydrat des Äthers übereinstimme, daß „die vorzüglichsten Chemiker“ der Gegenwart sich dieser Ansicht angeschlossen haben, er selbst müsse aber aus Gründen, die er ausführlich entwickelt, auf seiner Ansicht über Alkohol als Oxyd des Radikals C_2H_6 verharren.

Im Zusammenhang mit vorliegender Frage spricht sich Berzelius in seinem Jahresbericht vom Jahre 1835 über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen in einer Weise aus, die zu bemerkenswert ist, um hier nicht beachtet zu werden. Er zeigt deutlich, daß seine auf die elektrochemischen Gegensätze gegründete dualistische Ansicht über die innere Konstitution der Verbindungen zu dieser Zeit nicht unbedingt die wirkliche Existenz der entgegengesetzten Bestandteile in dem zusammengesetzten Atome (dem Molekül) voraussetze. Die Entstehung und das Zusammenhalten desselben beruhte wohl auf der elektrischen Polarität, in dem zusammengesetzten Atome aber wirkten nicht die binär angenommenen zusammengesetzten Bestandteile, sondern die einfachen Atome. Daraus folgt, daß die organischen Radikale als solche in den Verbindungen nicht zu existieren brauchen. Berzelius spricht in dieser Hinsicht unter anderem folgendes aus:

„Bei dem lebhaften Streben, womit gegenwärtig die Pflanzenchemie bearbeitet wird, kann es nicht fehlen, daß sich nicht verschiedene Ansichten über die Beschaffenheit der Zusammensetzung organischer Atome geltend machen sollten, und zwar so viele beinahe, als möglich sind, von denen vielleicht viele so im Widerspruche stehen, als ob sie, im Falle das Zusammensitzen der Atome mit den Augen gesehen werden könnte, absolut gleich richtig wären. Es ist gewiß, daß wir nicht bestimmen können, wie die Atome relativ zusammensitzen; aber so gewiß ist es auch, daß es in jedem Körper eine gewisse Ordnung der Zusammenlagerung gibt, ohne welche die Körper nicht die Eigenschaften haben würden, welche sie besitzen. Solange die einfachen Atome zusammensitzen, befindet sich in den zusammengesetzten Atomen wahrscheinlich nichts von den zusammengesetzten Körpern, aus deren Vereinigung sie entstanden sind oder in welche sie zerlegt werden können. Daß aber diese zusammengesetzten Körper wieder als solche daraus abgeschieden und gewisse Körper sogar unter besonderen Umständen durch Vertauschung gegen andere daraus entwickelt und ausgeschieden werden können, beruht auf der rela-

tiven Anordnung der Atome. Die Meinungen, wie z. B. die Ätherarten betrachtet werden müßten, sind verschieden. Ich habe früher zwei derselben aufgestellt, welche die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben, daß nämlich der Äther eine Verbindung des Radikals C_4H_{10} mit 1 Atom Sauerstoff oder eine Verbindung von C_4H_8 mit 1 Atom Wasser ist, von welchen ich die erstere für die wahrscheinlichere halte. Es ist indessen sehr leicht, mit einem aus der unorganischen Natur entnommenen Beispiel zu zeigen, daß beide Ansichten, solange sie als Betrachtungen über die noch zusammenhängenden Ätheratome gelten und nicht mit irgend einer systematischen Ansicht in der Pflanzenchemie verknüpft werden, vollkommen gleichwertig sein können. Ich will als Beispiel das Eisenoxydoxydul wählen und seine Zusammensetzung in der nebenstehenden Figur ausdrücken. Die drei mit + bezeichneten Kugeln bedeuten die Atome des Eisens, die vier weißen Kugeln die Atome des Sauerstoffs. Wir betrachten das Eisenoxydoxydul nun als eine Verbindung von 1 Atom Eisenoxyd, Kugel 1 bis 5, und 1 Atom Eisenoxydul, Kugel 6 und 7. Auch wird dasselbe in diese Bestandteile durch Reagenzien zerlegt und darin das Eisenatom 7 in der Natur öfters durch Mangan, Zink und Magnesium substituiert, wie auch die Eisenatome 1 und 2 ebenfalls oft durch Chrom und Aluminium substituiert werden. Diese Betrachtungsweise kann also nicht unrichtig sein. Aber wir haben mehrere solche Oxyde; auch Mangan, Kobalt und Blei bilden dergleichen. Wirken Säuren auf diese ein, so wird das Resultat ein anderes. Das Manganoxydoxydul wird durch verdünnte Säuren auf dieselbe Weise zerlegt, durch konzentrierte Salpetersäure aber in der Art, daß das Radikalatom 2 mit dem Sauerstoffatom 3 und das Radikalatom 7 mit dem Sauerstoffatom 6 zusammentreten und als 2 Atome Oxydul in der Säure aufgelöst werden, während das Radikalatom 1 mit den Sauerstoffatomen 5 und 4 als Superoxyd ungelöst bleibt. Wenn nun das Manganoxydoxydul auf beiderlei Art zersetzt wird, so ist es klar, daß die Ungleichheit der Zersetzungsresultate auf irgend etwas anderem beruhen müsse als auf einer ungleichen Zusammensetzungsart der einzelnen Atome, und es müssen also die erwähnten Oxydoxydule einen gleichen atomistischen Bau haben. Entsteht dann, wie es wirklich einmal stattfand, ein Streit, welche von den Formeln $MnO + Mn_2O_3$ oder $2\,MnO + MnO_2$ die richtige sein möchte, so findet man, daß keine von ihnen das zu-

Fig. 1.



sammenhängende Atom, für welche sie gleich richtig sind, betreffen, sondern daß sie nur die Entwickelungsverhältnisse und die Zersetzungsprodukte vorstellen. Dasselbe gilt auch vollkommen von dem Äther, ob er nämlich $C_4H_{10} + O$ oder $C_4H_8 + H_2O$, von dem Chlorwasserstoffäther, ob er $C_4H_{10} + Cl_2$ oder $C_4H_8 + 2\,HCl$ ist usw.“

Dieselben Gedanken entwickelte Berzelius in einem Briefe an Wöhler (1834) und fügt hinzu: „Wenn wir nun Mitscherlichs und die gewöhnliche Theorie der Zusammensetzung der Benzoesäure an Stelle des jetzt gewählten Beispiels (der Oxyduloxyde) nehmen, so ist es klar, daß in der Benzoesäure als Säure weder Benzin noch Benzoyl noch ein brennbares zusammengesetztes Radikal gesondert von dem Rest der Verbindung vorhanden ist, vielmehr hängt es ganz von den Umständen, unter denen der Körper zersetzt wird, ab, in was für Teile er zerfällt. Man muß wissen, in welche Teile er zerlegt werden kann, aber es ist nicht richtig zu sagen, er sei aus diesen Teilen zusammengesetzt. Dasselbe gilt von den zwei Vorstellungsarten über die Zusammensetzung des Äthers. Man kommt daher auch hier zu der Überzeugung, daß solche Schemata, wie sie Dumas für Oxamäthan, Urethan usw. gegeben hat, nichts Wirkliches bedeuten und nur für das Gedächtnis bequem sind.“ Schon vordem hatte Berzelius den Gedanken ausgesprochen, daß die Annahme von Kohlenwasserstoff C_4H_8 als wirklichem Bestandteil im Alkohol und Äther ebensowenig berechtigt sei wie die Ansicht, daß Stickstoffoxydul und Wasser die konstitutiven Elemente des salpetersauren Ammoniaks wären, deshalb, weil sie bei Zerlegung des Salzes durch Erhitzung entstehen. Übrigens legte Berzelius zu dieser Zeit kein besonderes Gewicht auf den Umstand, ob die Radikale isoliert werden könnten oder nicht. Auf die Bemerkung, daß das Radikal des Äthers in freier Form nicht dargestellt werden könne, äußerte er: „Vielleicht liegt es in der organischen Zusammensetzung, daß viele oder die meisten Körper, die man hier als Radikale betrachten kann, so beschaffen sind, daß eine Substitution der negativen Elemente, womit sie sich verbinden, wohl möglich ist; daß aber, wenn man das Atom oder die Atome des negativen Elements ohne Ersetzung wegnimmt, in dem Radikal die einfachen Atome nicht länger ihre relative Lage beibehalten können, sondern sich auf andere Weise umlagern, so daß das Radikal aufhört zu existieren.“

Trotz seiner Fehlhiebe hinsichtlich der Untersuchungen Dumas’ und Zeises fand sich Liebig jedoch nicht veranlaßt, der

Ätherintheorie Konzessionen zu machen. Seine eigenen Untersuchungen über die Weinschwefelsäuren, besonders der Umstand, daß die Ätherschwefelsäure Magnus' beim Schmelzen mit Kaliumhydrat schweflige Säure ergibt, war ihm ein kräftiger Beweis dafür, daß der Äther nicht ein Hydrat des ölbildenden Gases ist. Die Bildung der schwefligen Säure aus dieser Säure zeigt nämlich, daß bei ihrer Entstehung aus Äther und wasserfreier Schwefelsäure das abgegebene Wasser nicht vom Äther, sondern daß der Sauerstoff von der Schwefelsäure (Anhydrid) und der Wasserstoff vom Äther herrührt. Zum selben Resultate kommt er bezüglich des Alkohols bei seiner umfassenden und außerordentlich wichtigen Untersuchung über die Oxydationsprodukte desselben, indem er die Beziehung des Aldehyds (Döbereiners Sauerstoffäther) und der Essigsäure zu Alkohol klarlegte. Er bezeichnet den Aldehyd als das Hydrat eines unbekannten Oxyds $C_4H_6O + H_2O$, während der Körper nach der Auffassung Dumas' ein Oxyd desselben Radikals C_4H_8 oder des ölbildenden Gases sein müßte, das in Äther und Alkohol vorhanden ist, also $C_4H_8O_2$. Daß dies nicht der Fall sein kann, ergibt sich, nach Liebig, aus der Art ihrer Bildung aus Alkohol. „Nach der Ansicht von Dumas", sagt er, „ist der Alkohol $C_4H_8 + 2H_2O$. Man würde hier entweder annehmen müssen, daß der Wasserstoff der 2 Atome Wasser hinweggenommen, d. h. oxydiert worden wäre, was eine Absurdität ist, oder daß der Alkohol sein Wasser gänzlich abgibt, indem sein hypothetisches Radikal 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann." Er findet, daß das Radikal im Alkohol bei Oxydation durch Wasserstoffentziehung verändert worden sei und äußert in diesem Zusammenhang: „Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radikalen aufgeben wird"[1]).

In dem von Zeise im Jahre 1833 entdeckten Merkaptan, dessen Existenz von Berzelius ein Jahr vorher vorausgesagt worden war, sah Liebig eine Verbindung, die dem Alkohol vollständig entsprach, und die das Äthylradikal als Sulfid in Verbindung mit Schwefelwasserstoff enthielt, also $C_4H_{10}S + H_2S$, während Berzelius die Frage offen ließ, ob diese Verbindung nicht, nach seiner Ansicht über den Alkohol, ein Sulfid des Radikals C_2H_6 wäre. Dagegen wandte Dumas auch hier seine Ätherintheorie an und formulierte die Verbindung als einen doppelten schwefelwasserstoff-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 133 (1835).

sauren Kohlenwasserstoff, $C_4H_8 + 2H_2S$. Zeise selbst betrachtete das Merkaptan als die Wasserstoffsäure eines Salzbildnerradikals $C_4H_{10}S_2$, *mercaptum* [1]).

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, war der Holzgeist nur beiläufig in der Diskussion berührt worden, die man bezüglich der Konstitution des Alkohols und des Äthers führte; der Grund dazu lag wahrscheinlich darin, daß die Zusammensetzung desselben trotz mehrerer Versuche noch nicht mit Sicherheit festgestellt war. Im Jahre 1835 veröffentlichten Dumas und Péligot [2]) ihre außerordentlich wichtigen Untersuchungen über den Holzgeist und die ätherartigen Verbindungen, die aus diesem dargestellt wurden. In seinem Jahresberichte äußerte Berzelius, der sonst alle chemischen Neuheiten von dieser Seite mit Mißtrauen empfing, daß diese Arbeit, „im Falle sich die dadurch erhaltenen Resultate bestätigen sollten, was jedoch von Arbeiten so ausgezeichneter Chemiker vermutet werden muß, gewiß nächst Liebigs und Wöhlers Untersuchungen über das Bittermandelöl die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie ist", und in einem Briefe schreibt er: „Ist die Arbeit richtig, so ist sie zum Verlieben schön". Berzelius schlug für den Weingeist und Holzgeist, sowie die analogen Körper, die später entdeckt werden können, die Bezeichnung Alkohol, als Klassenname, vor, also Weinalkohol, Holzalkohol usw.

Dumas und Péligot hatten tatsächlich die empirische Zusammensetzung des Holzgeistes richtig festgestellt und eine überraschende Analogie zwischen dieser Verbindung und gewöhnlichem Alkohol beobachtet. Ihre Derivate zeigten einen vollständigen Parallelismus. Die erwähnten Forscher sahen in allen diesen Verbindungen einen mit dem ölbildenden Gase isomeren (polymeren) Kohlenwasserstoff, CH_2 oder $C_2H_4(2\,CH_2)$ als Radikal und nannten diesen Methylen. Ihre Versuche, den Kohlenwasserstoff zu isolieren, wurden zwar nicht mit vollständigem Erfolg gekrönt, sie bezweifelten aber nicht, daß dieser sowie das ölbildende Gas in

[1]) Der Name „Mercaptan" gibt Berzelius Veranlassung, hervorzuheben, daß täglich eine Menge ternärer Verbindungen entdeckt werden, für die kein rationelles Nomenklaturprinzip möglich ist, und daß man ihnen Namen gibt, ohne auf den Wohlklang genügende Rücksicht zu nehmen. „Es wird", sagt er, „für die Chemiker mehr und mehr notwendig, ihre Ohren gehörig abzuhärten. Nur im Verlauf des verflossenen Jahres ist die Wissenschaft mit folgenden ohrenzerreißenden Namen bereichert worden: Peucyl, Peucedanin, Pittakall, Mercaptan, Thialöl u. a. Man sieht, wie notwendig es ist, daß diejenigen, welche Entdeckungen in der Wissenschaft machen, dieselbe nicht mit Kakaphonien überhäufen."

[2]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 1 (1835).

freiem Zustande wirklich existieren könnten, und auf diesen Umstand legte Dumas bei seiner Ansicht über die Radikale ein besonderes Gewicht. Die Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der beiden als Basenradikale betrachteten Verbindungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

C_2H_4	Methylen	C_4H_8	ölbildendes Gas
$C_2H_4 + H_2O$	Methylenäther	$C_4H_8 + H_2O$	gewöhnl. Äther
$C_2H_4 + 2\,H_2O$ . . .	Holzgeist	$C_4H_8 + 2\,H_2O$ . . .	gewöhnl. Alkohol
$C_2H_4 + 2\,HCl$ . . .	salzs. Methylen	$C_4H_8 + 2\,HCl$ . . .	Salzsäureäther
$C_2H_4 + H_2O + C_2O_3$	oxals. Methylen	$C_4H_8 + H_2O + C_2O_3$	Oxaläther

usw.

Die Äthyltheorie Berzelius' und Liebigs könnte, wie Dumas auch erkennt, ebensogut hier angewendet werden. Das Radikal dieser Verbindungen wäre dann CH_3 oder $C_2H_6(2\,CH_3)$, wofür Berzelius den Namen Methyl vorschlägt. Der Äther des Holzgeistes wäre C_2H_6O, Methyloxyd, und er selbst das Hydrat des Äthers, $C_2H_6O + H_2O$, salzsaures Methylen wäre Methylchlorid, $C_2H_6Cl_2$ usw. So große Bedeutung auch diese Untersuchung für die Kenntnis dieser einfachen organischen Verbindungen und für das Feststellen einer der wichtigsten Analogien der organischen Chemie hatte, so war sie jedoch nicht an und für sich geeignet, direkt auf die Lösung der Frage, welche Atomgruppen als die eigentlichen Radikale der ätherartigen Verbindungen aufzufassen wären, einzuwirken.

Eine Untersuchung dagegen, die offenbar von großer Bedeutung für die vorliegende eifrig debattierte Frage war, war die von Regnault auf Veranlassung Liebigs ausgeführte Arbeit über die Produkte, die durch die Verbindung des ölbildenden Gases mit Halogenen entstehen, und über die ätherartigen Stoffe, die aus denselben durch Einwirkung von Alkali gebildet werden. In letzterem Falle erhielt man nämlich nicht Derivate, in welche ölbildendes Gas eingehen konnte, sondern Produkte, die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff gebildet worden waren, z. B. aus dem Chlorid (Äthylenchlorid) eine Verbindung $C_4H_6Cl_2(C_2H_3Cl)$. Regnault bezeichnete das Radikal $C_4H_6(C_2H_3)$ als Aldehyden, und das Äthylenchlorid würde nach dieser Auffassung dasselbe Radikal in Verbindung mit Chlor und Chlorwasserstoff enthalten, $C_4H_6Cl_2 + 2\,HCl$ $(C_2H_3Cl + HCl)$, was etwa ganz anderes bedeutete als Dumas' Vorstellung von dem Vorhandensein des ölbildenden Gases als Radikal desselben. Berzelius findet es klar, daß hier dasselbe Radikal wie in der Essigsäure vorhanden sein müsse,

weshalb er auch die neuen Halogenverbindungen Essigchlorür, Essigbromür usw. nennt. Das Radikal selbst, $C_4H_6(C_2H_3)$, wurde auch später als Acetyl bezeichnet und fand sein Analogon im Formyl, C_2H_2 (= 2 CH), das als Radikal in der Ameisensäure angenommen wurde, und in dem Chloroform, das von Liebig entdeckt und von ihm selbst und Dumas näher untersucht worden war.

Fernerhin galt der Streit eigentlich nur der Frage, ob der Äther ein Hydrat oder ein Oxyd sei, und in dieser Hinsicht befestigten sich die Ansichten mehr und mehr zugunsten der Berzelius-Liebigschen Auffassung, also zugunsten der Äthyltheorie. Nur Dumas, der nicht alle organischen Sauerstoffverbindungen als Oxyde im gewöhnlichen Sinn betrachten wollte, verharrte am längsten auf der Ätherintheorie, ohne ihr jedoch Gültigkeit außerhalb der Gruppe von Stoffen, auf die sie sich zunächst bezog, zu geben. „Diejenigen,“ sagt er, „welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratische Kohlenwasserstoffe zu sehen glauben, verfallen in den nämlichen Irrtum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak oder Wasserstoff im Kalium zu suchen. Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, daß es auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mineralchemie, Oxyde und Wasserstoffverbindungen gibt — — und daß jede Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man z. B. alle Tatsachen der organischen Chemie so erklären, daß man annähme, die organischen Substanzen wären alle nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Äthertheorie lehrt, so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände ohne Zweifel statt, wenn man nach dem Beispiele von Berzelius annehmen wollte, daß in allen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negatives oxydierendes Element, niemals aber als Wasser vorhanden sei“ [1]). Auch die Substitutionserscheinungen und die darauf gegründeten Substitutionsregeln Dumas' wurden von ihm als Argument für seine Hydrattheorie in den Streit hineingezogen. Die diesbezüglichen Meinungskontroversen werden in Zusammenhang mit der Substitutionstheorie im nächsten Kapitel behandelt.

Gegen die Ätherintheorie war u. a. von Berzelius und Liebig hervorgehoben worden, daß weder das ölbildende Gas selbst noch sein Hydrat basische Reaktion zeige, obgleich Dumas

---

[1]) Dumas, Handbuch der angew. Chemie. Aus dem Französischen übersetzt von Engelhart, Bd. V, S. 105 (1837).

eine solche sowohl bei dem Kohlenwasserstoff als bei dem Ammoniak voraussetzte. Er entgegnet dieser Einwendung, indem er auf die neutralen Eigenschaften der zusammengesetzten Äther hinweist. Auf dieselbe Weise wie Ammoniak sich mit Säuren zu neutralen Salzen verbindet, ergibt der Kohlenwasserstoff $C_4 H_8$ mit Säuren vollkommen neutrale Äther. Nach seiner Ansicht ist dieser Umstand das sicherste Kennzeichen der basischen Natur des Kohlenwasserstoffs. Indem er seine Theorie verteidigt, sucht er jedoch hervorzuheben, daß er und Boullay die ersten seien, die den Gedanken ausgesprochen haben, daß der Äther die Basis der zusammengesetzten Äther sei, und daß sie nur einen Schritt weiter getan hätten, als sie sich den Äther selbst aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt dachten. Eben die Unrichtigkeit dieser Ansicht hatten aber Berzelius und Liebig zeigen wollen — und dies aus guten Gründen. Bezüglich des Versuches Dumas', die Äthyltheorie nur als eine Umformulierung seiner eigenen Idee darzustellen, sagt Berzelius (1837): „So dürfte dies mehr als ein Manöver zu betrachten sein, den Übergang von der einen eigenen Hypothese zu der anderen vorzubereiten, denn als ein Versuch, sich mit einem so offenbar fremden Federchen zu schmücken, welches unter seinen übrigen wissenschaftlichen Zierden wirklich nicht bemerkt werden würde."

Im Jahre 1836 machte Liebig ein Ende mit der sogenannten Ätherintheorie oder vielmehr mit der Form, in der sie von Dumas entwickelt und verteidigt wurde. Im Anschluß an einige Untersuchungen über Stearin, die von Liebig gemeinsam mit Pelouze veröffentlicht worden waren, wobei auch das Äthal berührt wurde [1]), bespricht jener die Meinungsdifferenz mit Dumas [2]). In der Einleitung äußert er: „Wenn man zwei Ansichten hat, nach welchen man eine gewisse Reihe von chemischen Verbindungen in einen bestimmten Zusammenhang bringen kann, so ist dies unter allen Umständen als Vorteil für die Wissenschaft zu betrachten. Die natürliche Folge davon ist, daß man Tatsachen aufsucht, um die eine oder andere zu stützen, und dies kann nur zu wichtigen und interessanten Entdeckungen führen. Diese Tatsachen dürfen den gewöhnlichen Gesetzen nicht wider-

---

[1]) Dumas und Péligot hatten für das Äthal die Formel $C_{32} H_{68} O_2$ aufgestellt und betrachteten diese Verbindung als das Hydrat eines Radikals $C_{32} H_{64}$, Ceten, dem Äthylen (Ätherin) $C_4 H_8$ entsprechend, während Liebig sie als das Hydrat eines Oxyds $C_{32} H_{66} O$ ansah.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 19, 270 (1836).

6*

sprechen, sie müssen etwas mehr als Analogien sein, wenn sie die Beweiskraft haben sollen. — — Für die beste Ansicht müssen wir ohnstreitig diejenige halten, welche eine Reihe von Veränderungen auf die ungezwungenste und natürlichste Weise erklärt, und gerade diesen Vorzug hat die Theorie, welche den Äther als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals betrachtet, sie hat nicht die entfernteste hypothetische Grundlage, sondern ist der bloße Ausdruck, wenn man will die Übersetzung in Worten, von Vorgängen und Veränderungen, von denen sich nicht ein einzelner, sondern zahllose Beweise in der anorganischen Chemie finden. Man hat diese Ansicht in Frankreich ungeprüft verworfen, man kann sagen, man hat sich nicht die Mühe genommen, sie genau kennen zu lernen, und die Verteidigung einer Hypothese, die man früher angenommen hatte und die man ihr nun entgegensetzt, hat sich ein berühmter Chemiker zur persönlichen Aufgabe genommen, zu einer Aufgabe, deren Lösung er mit seinem wohlerworbenen Ruhme verknüpft.“ Liebig stellt dann alle die Gründe zusammen, welche für und gegen die Auffassung von dem ölbildenden Gase als die Basis der Ätherverbindungen angeführt werden können, sowie für und gegen die Ansicht, daß der Äther ein Oxyd und eine Basis sei. Er findet die Gründe für die Äthyltheorie entscheidend und zeigt mit ironischer Schärfe, wie die Substitutionsregeln von Dumas gegen seine Theorie betreffs der Zusammensetzung des Äthers und des Alkohols streiten.

Im folgenden Jahre kommt Liebig nochmals in einer Abhandlung „Über die Äthertheorie“[1]) auf diese Frage zurück, die zunächst von den neuen Untersuchungen Zeises über das von ihm entdeckte organische Platinsalz veranlaßt war, welches dieser fortwährend als eine Zusammensetzung von Platinchlorür und Ätherin auffaßte, indem er gleichzeitig eine Lanze für Dumas’ Auffassung über den Äther und seine Derivate brach. Liebig, dem die Existenz des Zeiseschen Salzes eine unbequeme Erscheinung war, suchte seine Erklärung über die Entstehung und Zusammensetzung desselben zu widerlegen und betrachtete dann die Ätherintheorie aus allgemeinen, mehr prinzipiellen Gesichtspunkten, indem er zeigte, wie ein Vergleichen des ölbildenden Gases und der Ätherarten mit Ammoniak und dessen Verbindungen völlig unberechtigt sei, da der Kohlenwasserstoff nicht basische Natur besitze und weiter, wie diese Annahme für die organische

---

1) Ann. Chem. Pharm. **23**, 12 (1837).

Chemie ein großes Unglück gewesen sei, besonders da sie geeignet war, den Umstand zu verhehlen, daß die organischen Sauerstoffverbindungen Oxyde zusammengesetzter Radikale sind. Er suchte eine psychologische Erklärung des eigensinnigen Festhaltens Dumas' an dem ölbildenden Gase als basischem Bestandteil in den Ätherverbindungen zu finden namentlich in dem Umstande, daß dies nicht auf einer wirklichen Überzeugung beruhe, sondern von Rücksichten auf Gay-Lussac und von Furcht mit einer von ihm herrührenden Vorstellung zu brechen abhänge. „Die Unwahrheit der Ätherintheorie ist bewiesen", sagt er, „und es kann durchaus nicht gleichgültig sein, ob wir einer Fiktion oder wohlbegründeten Erfahrung den Vorzug geben. Es ist aller Vernunft entgegen, Wasser und ölbildendes Gas oder Ätherin in dem Äther anzunehmen, wenn die Existenz des einen oder anderen sich durch keine einzige Tatsache nachweisen oder begründen läßt. Wir streiten nicht um Erklärungen, sondern um Grundsätze — —." Er schreibt nun an Berzelius: „Ihre Ansicht über die Natur des Äthers, deren Verteidigung ich in den letzten Jahren zu meiner Aufgabe machte, hat jetzt, wie ich glaube, keine Gegner mehr, der letzte Schlag hat Herrn Zeise getroffen. — — Was ich gegen ihn sagte, war weniger für ihn als für andere gesprochen." Berzelius billigte nicht diesen seines Erachtens unberechtigten Angriff auf Zeise, sondern bedauerte im Gegenteil sehr Liebigs Auftreten. „Obgleich er", schreibt er, „und ich dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Äthers haben, so bin ich doch des ewigen Predigens mit Worten zugunsten dieser Ansicht ganz überdrüssig."

Im Jahre 1837 trat, bei einem Besuch von Liebig in Paris, eine Versöhnung zwischen den beiden Gegnern auf dem Felde der Radikaltheorie ein. Dumas erklärte die von Liebig verteidigte Ansicht über den Äther für die richtigere und war somit geneigt, seine Ätherintheorie aufzugeben. Die beiden Forscher wollten sich zu einem Werke über die organische Chemie vereinigen, worin alle Tatsachen, die man bis jetzt gefunden hat, niedergelegt und erweitert werden sollten. Sie veröffentlichten einen Programmartikel über den Zustand der organischen Chemie, in dem sie ihren Plan entwickelten. Alle organischen Verbindungen, die noch nicht analysiert waren, sollten einer genauen Analyse unterworfen und ihre innere Zusammensetzung im Lichte der Radikaltheorie festgestellt werden. Sie sprechen es als ihre Überzeugung aus, daß das ganze Geheimnis der organischen Chemie in den zusammengesetzten Radikalen liege.

„Diese sind“, so heißt es in der Abhandlung, „die eigentlichen Elemente, mit denen die organische Chemie operiert, nicht die entfernteren einfachen Bestandteile, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die erst zum Vorschein kommen, nachdem jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist. In der unorganischen Chemie sind alle Radikale einfach, in der organischen sind alle Elemente zusammengesetzt, darin besteht der ganze Unterschied; die Verbindungs- und Reaktionsgesetze sind in beiden dieselben. Die organische Chemie bietet also Radikale dar, von denen einige die Rolle der Metalle, andere die des Sauerstoffs, Schwefels und Chlors spielen. Diese Radikale können sich untereinander, sowie auch mit einfachen Körpern verbinden und veranlassen dadurch nach den einfachsten Gesetzen der unorganischen Natur die Entstehung aller organischen Körper.“

„Diese Radikale zu entdecken, zu studieren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, ist seit zehn Jahren ein täglicher Gegenstand meiner (Dumas') und Liebigs Forschungen gewesen. Zuweilen schienen unsere Ansichten auseinander zu gehen, da haben wir uns beide von der Hitze des Streites fortziehen lassen und Diskussionen sind hervorgerufen, deren Heftigkeit wir bedauern. Wer kann aber übrigens den Nutzen, ja die Notwendigkeit solcher Diskussionen bestreiten? Wer kann es sagen, wie viele schöne Versuche sie erzeugt haben und noch veranlassen können? Solche Streite folgen jeder sich in Entwickelung befindlichen Wissenschaft.“ Nicht aus Liebigs, sondern aus Dumas' Feder stammte diese Verherrlichung der Radikaltheorie.

Um ihren großen Plan durchzuführen, wollten sie alle Kräfte um sich sammeln. Dumas bürgte für Frankreich, Liebig für Nordeuropa, und die British Association hatte ihre Hilfe versprochen. Berzelius wurde nicht in Betracht gezogen.

Dieser bereitete auch der Koalition einen kühl-ironischen Empfang. In seinem Jahresberichte äußert er u. a.: „Diese geistreiche Erklärung von Dumas hat gewiß einen jeden Freund der Wissenschaft erfreut, wenn auch einer oder der andere sich, gleich mir, über den Ausdruck verwundert haben wird, daß Dumas bereits 10 Jahre täglich gearbeitet habe, um eine Ansicht zu befestigen, die er noch bis im vorigen Jahre in scharfem Streiten mit Liebig bestritten hat, selbst für das einfachste von allen (organischen) Oxyden, dessen Natur und Eigenschaften den Schlüssel für diese Ansicht besser, als die irgend eines anderen

gibt, nämlich das Äthyloxyd. Ohne Zweifel macht es Dumas' Beurteilungskraft viele Ehre, in dem Streit mit Liebig seinem Gegner die Siegespalme überlassen zu haben, und würde ihm zu noch größerer Ehre gereicht haben ohne diesen Versuch zu einem Anachronismus, der leicht eine weniger gute Auslegung veranlassen könnte". An Liebig schreibt er: „Ihre Aussöhnung mit Dumas hat mir Freude gemacht; denn die Meister in der Wissenschaft müssen Freunde sein. Was die Umkehrung (Dumas') betrifft, so habe ich darüber gelacht. — — Die gemeinschaftliche Arbeit zwischen Ihnen und Dumas über organische Chemie rate ich ganz ab, denn sie würde den neuen Frieden bald vernichten."

Berzelius' Besorgnisse waren in der Tat völlig gegründet. Irgend eine tiefere Spur hat dieses mit so großem Aplomb gestartete Unternehmen in der Geschichte unserer Wissenschaft nicht hinterlassen. Liebig und Dumas veröffentlichten gemeinschaftlich nur eine Abhandlung, nämlich über die Konstitution einiger vegetabilischen Säuren, wie Citronensäure u. a., die zu den mehrbasischen Säuren gehören und die von ihnen als „Wasserstoffsäuren" aufgefaßt wurden. Die hier ausgesprochenen wichtigen Ansichten, die von Liebig herrührten, werden in anderem Zusammenhang besprochen. Jeder der beiden Forscher ging bald wieder seine eigene Bahn, wohl zum Segen der Wissenschaft.

Inzwischen wurde Berzelius durch die Abhandlung veranlaßt, sich über die Frage von der Zusammensetzung der organischen Verbindungen ausführlicher zu äußern[1]), indem er die Auffassung über die Identität der Gesetze kräftig verteidigt, nach welchen sowohl die organische als die anorganische Zusammensetzung gebildet wird. Die Existenz zusammengesetzter Radikale in den organischen Verbindungen könne nicht bezweifelt werden. Man müsse sie mehr als bis dahin beachten und die Gegenstände der organischen Chemie mit denjenigen der anorganischen Chemie mehr analog ordnen: „Jede andere Art vorzugehen hieße der Phantasie freien Spielraum lassen und infolge ihrer individuellen Mannigfaltigkeit das Erbauen unzähliger vergänglicher Luftschlösser veranlassen." Diese Radikale können sowohl binär als ternär sein. Jene bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff, diese müssen aus einem elektropositiveren und einem elektronegativeren Bestandteile zusammengesetzt sein, z. B.

---

[1]) Verhandl. d. Schw. Akad. d. Wissensch. 1838, S. 77; Jahresbericht 1839 (19), S. 343. — „Über einige Fragen des Tages in der organischen Chemie." Ann. Chem. Pharm. **31**, 1 (1839).

aus Kohlenstickstoff und Wasserstoff oder Kohlenstickstoff und Kohlenwasserstoff. Anstatt des Stickstoffs könne Arsen vorkommen. Der Sauerstoff dagegen, und auch wahrscheinlich der Schwefel, könne nicht als Bestandteil in einem Radikale erscheinen. Alle organischen Sauerstoffverbindungen seien Oxyde von binären oder ternären Radikalen, wobei ein Teil des Sauerstoffs natürlich auch als Wasser oder in einer anderen Verbindungsform vorhanden sein könne. Berzelius findet es wahrscheinlich, daß sich nicht mehr als höchstens 7 Sauerstoffatome in einem organischen Oxyde vorfinden können, d. h. in Verbindung mit dem organischen Radikale. Man hat, hebt Berzelius hervor, gegen diese Ansicht eingewendet, daß die organischen Radikale nicht isoliert dargestellt werden können[1]). „Dies ist wahr," sagt er, „aber es würde eine Advokatur sein, wenn man dies gegen die Ansicht anführen wollte. Wir haben noch niemals das Fluor in freiem Zustand gesehen, und wir zweifeln dennoch nicht an seiner Existenz, denn wir führen es aus einer Verbindung über in die andere. Dasselbe machen wir mit Äthyl, Methyl, Benzoyl, Acetyl, Formyl, welche bald mit dem Sauerstoff, bald mit Schwefel, bald mit den Salzbildnern verbunden erhalten werden, und welche sich unter angemessenen Umständen aus einer von diesen Verbindungen in die andere derselben überführen lassen. Beweist dies nicht genug? — — Die Ursache, weshalb wir die Radikale der organischen Oxyde nicht im isolierten Zustande darstellen können, liegt nicht darin, daß sie nicht existieren können, sondern darin, daß die Auswege, welche uns gegenwärtig zu Gebote stehen, das Verwandtschaftsspiel zwischen den Elementen dieser Radikale in Wirksamkeit setzen; das organische Oxyd wird dabei metamorphosiert, es werden andere Oxyde von zusammengesetzten und einfachen Radikalen hervorgebracht, die stärkere Verwandtschaften ausüben. Der Zufall wird uns schon einmal Auswege in die Hände führen, manche zusammengesetzte Radikale zu reduzieren und zu isolieren." Der Radikalbegriff Berzelius' war folglich einigermaßen verändert worden. Die Radikale waren nicht nur scheinbare Elementnachahmer, sondern wirkliche Bestandteile in den Verbindungen, die ebensogut wie die Elemente in freier Form existieren konnten. Er stellt nun eine vollständige Systematik der organischen Verbindungen auf, die auf die Radikaltheorie gegründet wurde und die

[1]) Als ein in freier Form existierendes Radikal betrachtete Berzelius das Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$.

sich in nächster Übereinstimmung mit derjenigen befand, welcher er in der anorganischen Chemie gefolgt war. Die Radikale treten hier anstatt der Elemente in den anorganischen Verbindungen auf.

Diese von Berzelius ausgesprochenen Ansichten, soweit sie sich auf die Frage von den Radikalen bezogen, stimmten wesentlich mit denjenigen überein, die Liebig zwei Jahre vorher in jenem mit meisterhafter Klarheit und Sicherheit geschriebenen Artikel[1]) geäußert hatte, in welchem er die theoretischen Spekulationen Laurents über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen einer kritischen Prüfung unterwarf. Er sagt da u. a.: „Indem wir den (organischen) Körper gewissen Veränderungen unterwerfen, welche ähnlich sind den Veränderungen, die ein anorganischer Körper analoger Art unter denselben Umständen erleidet, so schließen wir aus der Ähnlichkeit in dem Verhalten beider auf eine Ähnlichkeit in ihrer Konstitution. Wir vergleichen also die Verbindungen, welche ein organischer Körper bildet, wenn sie Eigenschaften von bekannten besitzen, mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser bekannten. Auf diese Weise ist man nun auf gewisse Zusammensetzungen geführt worden, die sich in einer Reihe von Verbindungen nicht ändern, auf zusammengesetzte Körper, welche durch einfache vertreten werden können, in deren Verbindungen mit einem einfachen Körper der letztere durch andere einfache ersetzt und vertreten werden kann; auf Körper also, die in ihren Verbindungen die Stelle von einfachen Körpern annehmen, die Rolle von Elementen spielen. Auf diese Weise ist die Idee von zusammengesetzten Radikalen entstanden.“

„Wir nennen also Cyan ein Radikal, weil es 1. der nicht wechselnde Bestandteil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2. sich in dieser ersetzen läßt durch andere einfache Körper, weil es 3. sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten läßt durch Äquivalente von anderen einfachen Körpern. Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radikals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der Tat als ein Radikal betrachten sollen.“ „Wir erschließen die zusammengesetzten Radikale aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen, und wenn uns auch ihre Kenntnis im isolierten Zustande nicht gleichgültig sein darf, so ist sie uns zum wenigsten nicht notwendig. Der Kalk ist für uns ein Metalloxyd, obwohl

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **25**, 1 (1837).

noch niemand das Calcium gesehen hat. Er ist ein Oxyd, nicht weil er durch Verbindung des Calciums mit Sauerstoff erhalten wird, sondern weil sich der Sauerstoff darin ausscheiden, ersetzen, vertreten läßt durch andere Elemente. Er ist ein Oxyd und eine Base, weil er sich verhält wie andere Metalloxyde, über deren Konstitution wir nicht zweifelhaft sind. Auf diese Weise verhält es sich mit den Radikalen des Äthers und des Holzgeistes. Die organischen Radikale existieren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung, über ihr wirkliches Bestehen ist man aber ebensowenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure (wasserfreien), obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt ist wie das Äthyl." „Wir nehmen an, daß die Verschiedenheit der organischen Verbindungen darauf beruhe, daß in denselben gewisse zusammengesetzte Körper die Rolle von einfachen spielen, daß jede organische Verbindung also ein zusammengesetztes Radikal, verbunden mit Sauerstoff, Wasserstoff und anderen einfachen Körpern enthält. Es ist schwer, in diesem Augenblicke eine andere Ansicht zuzulassen, und die Aufgabe des Chemikers der gegenwärtigen Zeit ist nun, aus dieser ungeheuren Masse von Verbindungen diejenigen aufzufinden, welche einem und demselben Radikal angehören." Als Liebig dies im Jahre 1837 schrieb, war er sicherlich von der Ansicht beseelt, daß die Radikale fester zusammengeschlossene Atomgruppen seien, die wirkliche Bestandteile in den Verbindungen bildeten, und seine hier ausgesprochenen Worte müssen als die typischste Formulierung der Anschauungsweise betrachtet werden, die ihren Ausdruck in der Radikaltheorie fand, wie diese in den 30er Jahren hervortrat und herrschend wurde — d. h. „die ältere Radikaltheorie".

Liebig brachte im Jahre 1839 die alte Streitfrage — Ätherin oder Äthyl — nochmals zur Sprache[1]), doch nicht um einen neuen Feldzug zu eröffnen, sondern im Gegenteil, um eine Auffassung geltend zu machen, durch welche die strittigen Ansichten über die Zusammensetzung der hierher gehörenden nahe verwandten Verbindungen vereinigt werden konnten.

Die schon erwähnten Untersuchungen von Regnault bildeten den Ausgangspunkt, die zur Annahme eines Radikals C_4H_6, Acetyl, geführt hatten. Die Ätherintheorie hatte ihre anorganische Analogie in der Ansicht über die Konstitution der Ammoniakverbindungen, die allgemein in Frankreich angenommen wurde, und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **30**, 138 (1839)

nach welcher Ammoniak als solches in ihnen vorhanden wäre. Die Äthyltheorie dagegen fand ihre Übereinstimmung in der von Berzelius sowie in Deutschland und England angenommenen Ammoniumtheorie.

Liebig hebt nun hervor, daß sowohl in Ammoniak als in Ammonium das Amid N_2H_4 ($= 2\,NH_2$) als unveränderliches Radikal eingeht und daß damit analog die Elemente des Radikals Acetyl, C_4H_6, sowohl in Ätherin als in Äthyl vorhanden sind, weshalb man dieses Radikal für die Formulierung der Zusammensetzung der Ätherverbindungen zugrunde legen könnte. Wird C_4H_6 mit Ac und N_2H_4 mit Ad bezeichnet, so erhält man folgende parallele Reihe:

$Ac = C_4H_6$ . .	= Acetyl	$Ad = N_2H_4$.	= Amid
AcH_2	= ölbildendes Gas	AdH_2	= Ammoniak
AcH_4	= Äthyl	AdH_4	= Ammonium
AcH_4O	= Äther	AdH_4O	= Ammoniumoxyd
AcH_4Cl_2 . . .	= Äthylchlorür	AdH_4Cl_2 . . .	= Salmiak
AcH_4O + 1 at. Säure	= Sauerstoffäther	AdH_4O + 1 at. Säure	= Ammoniumoxydsalze
$AcH_4O + H_2O$.	= Alkohol	$AdH_4O + H_2O$	= Ammoniumhydroxyd
$AcH_4S + H_2S$.	= Merkaptan	$AdH_4S + H_2S$	= Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium

Ein Vorteil von dieser Formulierung der Zusammensetzung der Ätherverbindungen war auch der Umstand, daß diese ein mit Aldehyd ($AcO + H_2O$), Essigsäure ($AcO + O_2$) und anderen einfacheren organischen Verbindungen gemeinsames Radikal erhielten. In Übereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise konnte Formyl, C_2H_2 ($= 2\,CH$), nicht nur als das Radikal der Ameisensäure und des Chloroforms u. a., sondern auch als dasjenige der Methylverbindungen betrachtet werden.

Daß Liebig durch diese Darstellung der Ätherverbindungen, die also das Radikal Acetyl enthalten sollten, die Äthyltheorie verlassen hätte, kann man nicht mit Recht behaupten, wenn er auch nun der Meinungsverschiedenheit mit Dumas nicht mehr dieselbe prinzipielle Bedeutung zuerkennen wollte, wie er es früher getan hatte. „Beide früher entgegengesetzte Theorien", sagt er, „haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Theorie ist damit von selbst erledigt." Sichtlich war Liebig einigermaßen von der für die Radikaltheorie so sehr charakteristischen Auffassung abgefallen, die er in der oben erwähnten, zwei Jahre vorher veröffentlichten Abhandlung

auseinandergesetzt hatte. Die Ansichten Berzelius' hatten sich in entgegengesetzter Richtung entwickelt. Vor seinem inneren Blick hatten die Radikale eine immer festere Gestalt angenommen.

Irgend eine weitere Bedeutung für die Erklärung der hierher gehörenden Fragen hatten die erwähnten Ideen Liebigs bezüglich der alten Streitfrage nicht. Sie wurden auch von Berzelius mit Stillschweigen empfangen. Er schreibt an Wöhler hierüber (1840): „Über Liebigs Erklärung von Elayl = $C_4H_6 + 2H$ sage ich gar nichts. Liebig ist ein großes Genie, das herumfliegt wie ein Schmetterling, ohne Leitfaden, er schafft Systeme nach seiner Phantasie.“ Äthyl (C_4H_{10} oder C_2H_5), Methyl (C_2H_6 oder CH_3), Acetyl (C_4H_6 oder C_2H_3) und Formyl (C_2H_2 oder CH) blieben fortwährend die Radikale, die bei der Erklärung der Zusammensetzung der Verbindungen angewendet wurden, die im genetischen Verhältnis zu Alkohol und Holzgeist standen, und die das am besten untersuchte Gebiet in der organischen Chemie bildeten. Im Jahre 1839 entdeckte Cahours das Fuselöl, eine Verbindung, die mit Methylalkohol und gewöhnlichem Alkohol (wie mit Äthal) vollständig analog war, das er als Amylenhydrat, $C_{10}H_{20} + 2H_2O$, bezeichnete, in dem Berzelius aber das Radikal Amyl, $C_{10}H_{22}$, annahm, Methyl und Äthyl entsprechend.

Die Frage von den organischen Radikalen, die fast zehn Jahre lang die Streitfrage gewesen war, wurde nunmehr etwas in den Hintergrund geschoben. Die Untersuchungen über die Substitutionsvorgänge, welche aus den französischen Laboratorien ausgingen, bildeten den Grund neuer Hypothesen und Theorien, die immer mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen. Die Radikaltheorie hatte vorzugsweise auf die elektrochemisch-dualistische Anschauungsweise gebaut. Die Substitutionstheorie und ihre Konsequenzen, wie die Erhaltung des Typus auch bei der Substitution von Wasserstoff durch Halogene, war nun wieder mit dieser Anschauungsweise unvereinbar. Diese führte zu einer Auffassung der Verbindungen als einheitliche, unitäre Zusammensetzungen, in denen eine ganz beliebige Abscheidung von zwei verschiedenen Bestandteilen der Wirklichkeit nicht entsprach. Der Radikalbegriff fing nun wieder an zu wackeln. Zwischen Berzelius einerseits und Dumas und Laurent andererseits wurde während der Jahre um 1840 ein heißer Kampf ausgefochten, auf dessen Ausgang in der Tat das Sein oder das Nichtsein der eingebürgerten dualistisch-chemischen Auffassung beruhte.

In gewisser Hinsicht hing davon die Befreiung der organischen Chemie von der festen Umarmung der anorganischen ab. Obgleich mehrere Fehlhiebe von der französischen Schule gemacht und ungeprüfte Waffen in dem Streit gebraucht wurden, trug sie doch den Sieg davon. Liebig nahm in diesem Streit eine etwas vermittelnde Stellung ein. Er war gegen die Widersprüche und die Unmöglichkeiten nicht blind, in die sich Berzelius allmählich verwickelte, wie auch nicht gegen die Übertreibungen und die losen Spekulationen, deren Dumas und seine Schule sich schuldig machten.

Während dieses Streites, den wir weiter unten besprechen, trat Bunsen Ende der 30er Jahre mit seinen bemerkenswerten Untersuchungen über die Arsenmethylverbindungen (Alkarsin u. a.) hervor, die aus dem Gesichtspunkte der Radikaltheorie die größte Aufmerksamkeit verdienten, weil diese Körper ungezwungen als einfache Derivate eines Radikals $C_4H_{12}As_2$ erschienen, und es gelang Bunsen später, dieses Radikal, das Berzelius Kakodyl nannte, in freiem Zustande darzustellen. Berzelius sagt von diesen Untersuchungen:

„Schwerlich gibt es einen handgreiflicheren Beweis für die Richtigkeit der Ansichten, zufolge welcher die organischen Zusammensetzungsarten als Verbindungen zusammengesetzter Radikale mit einfachen elektronegativen Körpern betrachtet werden, denn ein so durch alle Einzelheiten durchführbares Beispiel von einem zusammengesetzten Radikal haben wir bis jetzt nicht gehabt, wenn nicht das Cyan, welches jedoch, in seiner Eigenschaft als Salzbildner, eine andere Art von organischen Radikalen darstellt.“

An Wöhler schreibt er, nachdem er über die Darstellung des freien Kakodyls Nachricht erhalten hatte (1841): „Das ist ein Currus triumphalis, der Dumas' wackelige theoretische Barrikaden überfährt und zerbricht.“ In der Tat waren diese Untersuchungen Bunsens, die in den 40er Jahren fortgesetzt wurden, der Radikaltheorie eine willkommene Stütze in dieser für die organische Chemie so sehr revolutionären Zeit, und das Radikal mit dem häßlichen Namen trug auch sehr dazu bei, diese Theorie in eine Zeit hinüberzuführen, in welcher sie, wenn auch mit veränderter Bedeutung, ein wesentliches Hilfsmittel der Auffassung und Veranschaulichung der inneren Zusammensetzung von organischen Verbindungen wurde. Die Bedeutung aber von wirklichen Elementen der organischen Natur, von Atomgruppen, die von

besonderen stärkeren Kräften zusammengehalten wären, erhielten die Radikale nicht wieder; ebensowenig wie die Radikaltheorie selbst sich nunmehr geeignet zeigte, eine allgemein erklärende Theorie für die innere Zusammensetzung der organischen Verbindungen abzugeben. Auch beim Festhalten an den Radikalen mußte man, wie Liebig es vorausgesagt hatte, in der organischen Chemie zu einem Punkte kommen, „über welchen hinaus man sich bald nach anderen theoretischen Erklärungen umsehen muß“. Zu diesem Punkte war man nun gekommen.

VI.

Die Substitutionstheorie (1834—1845).

„Die Begründung eines jeden neuen Zweiges der Naturwissenschaft trägt das Merkmal tiefgreifender Kämpfe an sich. Namentlich tritt uns diese Erscheinung vor Augen in der Periode, in welcher die Vertreter einer neuen wissenschaftlichen Disziplin anfangen, aus einer Summe von empirisch gewonnenen Tatsachen allgemeine Regeln und Gesetze abzuleiten und auf diese wiederum Theorien aufzubauen, von denen aus jene Tatsachen nach allgemeinen Gesichtspunkten geordnet und erklärt werden müssen."   Engler.

„Die organische Chemie kann einen jetzt ganz toll machen. Sie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge, ein ungeheures Dickicht ohne Ausgang, ohne Ende, in das man sich nicht hineinwagen mag." So schreibt Wöhler im Jahre 1835. Die Forscher hatten indessen angefangen, sich in dieser Wildnis einen Weg zu suchen, und hatten in dem Radikalbegriffe und der darauf gegründeten Radikaltheorie den ersten Leitstern gefunden. Noch während der Kampf um die Radikale fortdauerte, sind auch andere Versuche entstanden, allgemeine Erklärungen der inneren Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu geben. Einer der bedeutsamsten wurde unter dem Namen der Substitutionstheorie bekannt. Hier gingen die Ansichten noch schärfer auseinander als bei der Radikaltheorie, denn die Substitutionstheorie ließ sich nicht in die hergebrachte chemische Anschauungsweise hineinfügen.

Bei der Einwirkung von Chlor auf organische Körper hatte man in einzelnen Fällen die Beobachtung gemacht, daß dieses Element von den Körpern aufgenommen wird, während Salzsäure entsteht. Schon 1815 beobachtete Gay-Lussac, daß in der Blausäure der Wasserstoff vollständig durch Chlor ersetzt wurde und daß sich Cyanchlorid (Acide chlorcyanique), $CNCl$, bildete. Faraday erhielt (1821) durch andauernde Einwirkung von Chlor auf das „Öl der holländischen Chemiker" (Äthylenchlorid) einen Chlorkohlenstoff C_2Cl_6, in dem also Chlor vollständig an Stelle

des Wasserstoffs eingetreten war und bei dessen Bildung, wie er hervorhebt, Wasserstoff Volum für Volum durch Chlor ersetzt wird. Weiter hatten Liebig und Wöhler aus dem Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff, durch Behandlung mit Chlor, das Chlorbenzoyl erhalten, in welchem ihrer Ansicht nach Chlor an Stelle eines Atoms Wasserstoff getreten war.

Diese Beobachtungen standen aber vereinzelt da und ihnen wurde keine besondere Beachtung geschenkt, um so mehr, als man in der herrschenden Anschauungsweise keine Anhaltspunkte zu ihrer Erklärung finden konnte. Der elektrochemische Charakter des Wasserstoffs war dem der Metalle analog. Ähnlich den Metalloxyden wurden dem Wasser basische Eigenschaften zugeschrieben. Der elektrochemische Charakter des Chlors galt als dem des Sauerstoffs nahestehend und daher von demjenigen der Metalle und des Wasserstoffs absolut verschieden, so daß die Bildung analoger Verbindungen durch die Vereinigung des Wasserstoffs mit gewissen Elementen und durch die des Chlors mit denselben Elementen völlig ausgeschlossen schien. Diametral entgegengesetzt waren die Ansichten, welche Dumas auf Grund der angeführten Tatsachen und bei der Veröffentlichung seiner Versuche über das Chloral im Jahre 1834 bekannt machte.

In seiner Biographie über Dumas erzählt A. W. Hofmann, daß die Substitutionstheorie ihren Ursprung einer Soiree in den Tuilerien verdanke. Eines Abends fand die im Palaste versammelte Gesellschaft die Säle von heftig reizenden Dämpfen erfüllt, welche offenbar von den mit rußenden Flammen brennenden Wachskerzen ausgingen. Man wendete sich zu A. Brongniart, um seine Meinung bezüglich dieses unliebsamen Zwischenfalles einzuholen. Brongniart betraute seinen Schwiegersohn Dumas mit dem Auftrage, die verdächtigen Kerzen zu untersuchen. Es fiel ihm nicht schwer, diesen Vorfall aufzuklären, um so weniger, als Gay-Lussac schon lange vorher die Beobachtung gemacht hatte, daß, wenn Wachs in Chlorgas liegt, Salzsäure gebildet wird. Die erstickenden Dämpfe waren Salzsäure, und es konnte nicht bezweifelt werden, daß der Kerzenfabrikant mit Chlor gebleichtes Wachs verarbeitet hatte und daß in dem so gebleichten Wachs Chlor zurückgeblieben war, welches sich beim Brennen der Kerzen als Salzsäure entwickelte. Die Tatsache stand also fest, daß organische Substanzen, welche mit Chlor behandelt werden, die Fähigkeit besitzen, dieses Element zu fixieren, und zwar in Quantitäten, welche eine zufällige Verunreinigung ausschließen.

Eine bestimmt abgefaßte Formulierung gab Dumas seiner Ansicht von den Substitutionserscheinungen im Zusammenhang mit dem Berichte über seine Untersuchungen über Chloroform und Chloral. Liebig hatte 1832 die Einwirkung von Chlor auf Alkohol untersucht und als Endprodukt einen öligen Körper erhalten, dem er wegen seiner Bildung aus Chlor und Alkohol den Namen Chloral gab. Er beschrieb einige seiner Eigenschaften, sein kristallisiertes Hydrat und seine Zersetzung durch Alkalien, wobei Chloroform gebildet wird, das Liebig, seinen Wasserstoffgehalt übersehend, als einen Chlorkohlenstoff, C_2Cl_5, ansah. Auf Grund fehlerhafter Analysen betrachtete er auch das Chloral als wasserstofffrei und gab ihm die Formel $C_2Cl_{12}O_4$. Um die Natur der Bildungsweise des Chlorals und Chloroforms aufzuklären, nahm Dumas[1]) dieselben Untersuchungen auf, die er im Jahre 1834 veröffentlichte. Er erkannte die richtige Zusammensetzung des Chloroforms und Chlorals. Die Bildung des letzteren aus Alkohol erklärt er in folgender Weise. Der Alkohol war nach ihm aus Äthylen und Wasser zusammengesetzt. Bei der Einwirkung des Chlors wird zunächst das Wasser zersetzt und der frei gewordene Sauerstoff gibt mit dem Äthylen die Verbindung $C_2H_4O(C_4H_8O_2)$, auf die dann Chlor substituierend wirkt. Diese zweite Phase der Reaktion verläuft also ganz wie die Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl, wobei, wie Dumas kurz vorher nachgewiesen hatte, Wasserstoff Volum für Volum durch Chlor ersetzt wird. Diesen Vorgang der Substitution betrachtete Dumas als auf einem allgemeinen Gesetze beruhend und nannte denselben Metalepsie (μεταληψις, Vertauschung). Die Substitution war nicht auf die Halogene beschränkt (Bromoform, entdeckt von Löwig 1832, und Jodoform, entdeckt 1822 von Serullas, wurden von Dumas untersucht und ihre Zusammensetzung richtig erkannt); auch Sauerstoff konnte Wasserstoff entziehen, wobei jedes Volum Wasserstoff durch ein halbes Volum Sauerstoff ersetzt wird. In dieser Weise sind viele Oxydationen, z. B. der Übergang des Alkohols in Essigsäure, zu erklären. Dumas führte noch verschiedene andere Reaktionen an, die in dieser Weise zu verstehen seien, und spricht den Satz aus, daß bei der Dehydrogenisation der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge des einwirkenden Stoffes ersetzt werde. Es war dies der Anfang der Trennung von Atom und Äquivalent.

---

[1]) Ann. Chim. et Phys. [2] 56, 113.

Er stellte folgende allgemeine Substitutionsregeln auf:

1. Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff usw. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, welches er abgibt, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modifikation.

3. Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne daß derselbe durch einen anderen Körper wieder ersetzt wird; entzieht man ihm aber jetzt mehr Wasserstoff, so wird er, genau wie erwähnt, zersetzt.

Die letzte Regel bezog sich hauptsächlich auf die Bildung von Chloral aus Alkohol, welcher nach Dumas aus Äthylen und Wasser zusammengesetzt war.

Die Abhandlung Dumas' entging nicht der Kritik. Diese beschränkte sich jedoch anfangs nur auf die Frage der Chloralbildung und berührte nicht die allgemeinen Schlußfolgerungen, die er ausgesprochen hatte. Das Zwischenprodukt, das Dumas bei der Reaktion annahm, betrachtete er als Essigäther. Liebig zeigte das Unmögliche dieser Annahme, ging aber auf „die Theorie des Herrn Dumas“ nicht weiter ein. Berzelius erstattete einen ausführlichen Bericht über Dumas' Abhandlung und fand die Untersuchungsergebnisse richtig, konnte aber die Erklärung derselben nicht billigen. Wenn man eine rationelle Formel für das Chloral aufzustellen versuchen wolle, wäre diese, seiner Ansicht nach, $C_2H_2Cl_6 . 2\,CO$, d. h. das Chloral wäre aus (1 Atom) Chloroform (nach Berzelius Ameisenchlorid) und (2 Atome) Kohlenoxyd zusammengesetzt, was seine Zersetzung durch Alkalien erkläre. Bezüglich der allgemeinen Schlußfolgerungen Dumas' sagt er: „Dumas schließt seine Abhandlung mit etlichen theoretischen Spekulationen über die Zersetzung der organischen Stoffe durch Reagenzien, in bezug auf welche ich auf die Abhandlung hinweisen muß.“

Die Substitutionserscheinungen wurden inzwischen der Gegenstand weiterer Untersuchungen nicht nur von Dumas selbst, sondern auch von anderen französischen Chemikern, nämlich von Péligot, Regnault, Malaguti und Laurent. Die radikale Richtung, die der letztgenannte einschlug, gab das eigentliche Signal zu den heftigen Angriffen, denen die Substitutionstheorie während der darauf folgenden Jahre ausgesetzt wurde.

Die ersten Arbeiten Laurents, die er gemeinschaftlich mit Dumas angefangen hatte — er war dessen Schüler —, bezogen sich auf die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und führten zur Entdeckung einer Anzahl Chlorverbindungen, die aus dem Naphtalin durch Ersatz von Wasserstoff durch Chlor hergeleitet werden konnten. Laurent gab dem Naphtalin die Formel $C_{20}H_{16}$ und fand, daß ein Doppelatom Wasserstoff sukzessive austritt und von einem Doppelatom Chlor ersetzt wird, wobei der entstandene Chlorwasserstoff in einigen Fällen an der Chlorverbindung gebunden bleibt. Die aus dem Naphtalin zurückgebliebenen Reste, $C_{20}H_{14}$, $C_{20}H_{12}$, $C_{20}H_{10}$, $C_{20}H_{8}$, nannte er, nach einem Vorschlage Dumas', Naphtalase, Naphtalèse, Naphtalise und Naphtalose. Berzelius gibt in seinem Jahresberichte ein ausführliches Referat von den Untersuchungen Laurents, kritisiert aber scharf seine Erklärungsversuche, die er willkürlich findet, und die, nach ihm, nur entstanden sind, weil sie in die „as-es-is-os-Theorie" passen. Nach Berzelius sind die betreffenden Produkte als Verbindungen sehr verschiedener, aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzter Radikale mit Chlor anzusehen.

Die fortgesetzten Untersuchungen Laurents über die Substitutionserscheinungen galten der Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas oder auf die Derivate des Äthylenchlorids (gleichzeitig mit Regnault) wie auf zusammengesetzte Äther und Phenol. Sie bestätigen wesentlich die Beobachtungen Dumas', und Laurent schloß sich dessen Auffassung von dem Verlauf der Substitution an. Er formulierte [1]) seine Beobachtungen in folgenden zwei Sätzen, von denen der eine mit der ersten Substitutionsregel Dumas' zusammenfällt, der andere ein Nachtrag dazu ist:

1. Wenn Chlor, Brom, Sauerstoff oder Salpetersäure wasserstoffentziehend auf einen Kohlenwasserstoff wirken, so wird jedes entzogene Atom Wasserstoff durch ein Äquivalent Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzt.

2. Zu gleicher Zeit bilden sich Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, salpetrige Säure oder Wasser, welche entweder frei werden oder mit dem neugebildeten Radikal in Verbindung bleiben.

Ein Jahr später meinte er gefunden zu haben, daß Dumas' Regeln nicht immer zutreffend seien, da unter Umständen mehr oder weniger Chlor- und Sauerstoffatome aufgenommen werden können, als Wasserstoffatome austreten, auch bei solchen Ver-

[1]) Ann. Chim. et Phys. [2] **60**, 220, 326 (1835).

bindungen, die keinen Sauerstoff, also auch kein Wasser enthalten. Aber zugleich macht Laurent geltend, daß, wenn eine äquivalente Substitution durch Chlor stattfindet, das entstandene Produkt noch gewisse Analogien mit der ursprünglichen Verbindung zeigt und daß das eintretende Chlor den Platz des ausgeschiedenen Wasserstoffs einnimmt. Die Chlormoleküle, meint er, nähmen den durch die Wasserstoffatome leergelassenen Raum ein und das Chlor spiele gewissermaßen dieselbe Rolle, wie der Wasserstoff in der ursprünglichen Substanz. In seinen Doktoratsthesen (1837) betonte er dies noch bestimmter und machte sogar eine Andeutung von einem gewissen Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und dem Isomorphismus. Nach diesen Ausführungen betrachtete Laurent seine Substitutionstheorie als ihm selbständig zugehörig; nur den Namen meint er Dumas entlehnt zu haben. Wenn man behauptet, sagt er, er hätte seine Ideen Dumas entlehnt, so könnte man ebensogut geltend machen, „daß Dumas seine Liebig entlehnt habe, welcher zuerst zeigte, daß Benzoylhydrür seinen Wasserstoff gegen eine äquivalente Menge Chlor austauschen kann; daß Liebig dieselbe Idee dem Chemiker entlehnt habe, welcher zuerst beobachtete, daß der Sauerstoff des Kaliumoxyds gegen eine äquivalente Menge Chlor ausgetauscht werden kann und daß der letztgenannte sie von Richter und Wenzel entlehnt habe, und so fort bis zu Hermes und Tubalkain“. Und in dem bitteren Gefühl, daß man ihm jede Anerkennung verleugnen wollte, sagt er: „Si la théorie tombe, j'en serai l'auteur, si elle réussit, un autre l'aura faite. M. Dumas a bien assez fait pour la science, sa part est assez belle pour qu'on ne vienne pas m'affracher le fruit de mes travaux, et lui en faire l'offrande.“

Dumas hielt zwar an seiner Priorität hinsichtlich der Substitutionslehre fest, wies aber andererseits die Solidarität mit Laurent in bezug auf dessen Schlußfolgerungen zurück. In seiner Antwort auf den Angriff von Berzelius auf die Substitutionstheorie (s. weiter unten) sagt er: „Wenn man mir die Angabe unterschiebt, daß Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches genau dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen die ich entschieden (hautement) protestiere, indem sie mit allem, was ich je über diesen Gegenstand geschrieben habe, in direktem Widerspruch steht. — Ich bin nicht verantwortlich für die von Laurent meiner Theorie gegebene übertriebene Erweiterung.“ Es dauerte aber nicht lange, bis Dumas selbst,

nach der Entdeckung der Chloressigsäure, gerade die Auffassung annahm und verteidigte, die er hier mit Entrüstung zurückweist, ein Umstand, den seine Gegner auszunützen nicht versäumten.

Laurent bezeichnet das Substitutionsgesetz als nur einen Teil einer allgemeinen Theorie, zu der er alle bekannten Tatsachen innerhalb der organischen Chemie zusammenzufassen sucht. Er setzte diese Theorie, die unter dem Namen Kerntheorie bekannt ist und von ihm selbst „la theorie des radicaux derivés" genannt wurde, in einer besonderen Abhandlung[1]) im Jahre 1836 in 15 Sätzen auseinander. Nach dieser enthalten die organischen Verbindungen gewisse Kerne (noyaux), die er auch häufig Radikale nennt, welche doch nicht mit den Radikalen der binären Radikaltheorie zu verwechseln sind. Enthalten die Kerne neben Kohlenstoff nur Wasserstoff, so werden sie Stammkerne (noyaux fondamentaux) genannt. Das gegenseitige Verhältnis der Atome der beiden Elemente ist in diesen immer ein sehr einfaches und die Wasserstoffatome sind immer in gerader Zahl vorhanden. Aus den Stammkernen entstehen die abgeleiteten Kerne (noyaux derivés) durch Substitution der Wasserstoffatome durch andere Elemente (Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff usw.), und später nimmt er auch die Substitution durch Atomgruppen an. Bei dieser Substitution wird stets, nach Dumas' Regel, Wasserstoff durch äquivalente Mengen des anderen Elementes ersetzt. Die so abgeleiteten Kerne zeigen in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Stammkernen. Es gibt aber auch solche, die durch Anlagerung von anderen Atomen entstehen, und diese haben meistens einen anderen Charakter erhalten. Solche Verbindungen sind Alkohole, Aldehyde und Säuren, die sich durch Anlagerung von Wasser bzw. Sauerstoff an die Kerne bilden. Werden die Verbindungen derart zersetzt, daß Kohlenstoff sich abspaltet, z. B. in Form von Kohlensäure, dann ist nicht mehr der ursprüngliche Kern vorhanden, sondern es hat sich ein Kern mit niedriger Kohlenstoffatomzahl gebildet.

Von dem Stammkern Methylen, C_2H_4, leiten sich z. B. folgende Kerne bzw. Anlagerungsprodukte derselben ab:

Chloroform	$C_2Cl_4 + H_2Cl_2$	Oxalsäure	$C_2O_2 + O$
Bromoform	$C_2Br_4 + H_2Br_2$	Cyan	C_2N_2
Methylenäther . .	$C_2H_4 + H_2O$	Blausäure	$C_2N_2 + H_2$
Methylenalkohol .	$C_2H_4 + 2H_2O$	Cyansäure	$C_2N_2 + O_2$

[1]) Ann. Chim. et Phys. [2] **61**, 125; **63**, 377.

Dem Stammkern Etheren, C_4H_8, gehören z. B. folgende Verbindungen an:

Chlorwasserstoffsaures Etheren (Äthylchlorid)	$C_4H_8 + H_2Cl_2$
Chloretheras	$C_4H_6Cl_2$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheras	$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
Chloretheres	$C_4H_4Cl_4$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheres	$C_4H_4Cl_4 + H_2Cl_2$
Chloretheris	$C_4H_2Cl_6$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheris	$C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$
Chloretheros	C_4Cl_8
Etheroschlorid	$C_4Cl_8 + Cl_4$
Alkohol	$C_4H_8 + 2H_2O$
Äther	$C_4H_8 + H_2O$
Aldehyd	$C_4H_6O + H_2O$
Chloral	$C_4Cl_6O + H_2O$
Essigsäure	$C_4H_6O + O_2$

Die angeführten Beispiele genügen, um die Idee in Laurents Kerntheorie klarzulegen. Sie gehören zu den einfachsten Verbindungen, aber auch für die höher zusammengesetzten zögerte er nicht, den nämlichen Gesichtspunkten zu folgen. Daß er in vielen Fällen ganz willkürlich und schablonenmäßig verfuhr, um die Stammradikale zu finden, ist nicht zu bestreiten. Man ersieht aus der oben angeführten Zusammenstellung, daß Laurents Theorie mit der Radikaltheorie nichts gemeinsam, aber wohl Vorstellungen aus Dumas' Ätherintheorie aufgenommen hatte. Sie trug ein stark artifizielles und schematisches Gepräge und gewann zu ihrer Zeit wenig Aufmerksamkeit und Anerkennung, und dies um so weniger, als Laurent auch gewisse geometrische Vorstellungen — auf die wir hier nicht eingehen — hinsichtlich der Form der Kerne damit verband.

Wenn sie aber auch von keiner unmittelbaren Bedeutung für die organische Chemie war, so enthielt sie doch Anregungen, welche später berücksichtigt wurden. Die Idee von dem chemischen Typus war schon hier angedeutet und wurde einige Jahre später von Dumas aufgenommen, und die Anordnung der organischen Verbindungen in Reihen war in der Kerntheorie schon gewissermaßen ausgedrückt. Der Systematisierung dieser Stoffe bot sie, weil einheitlicher durchführbar, größere Vorteile, als die Radikaltheorie es getan hätte. Auf der Basis derselben stellte Laurent selbst später (1844) eine vollständige Klassifikation der organischen Verbindungen auf, der erste Versuch, das Substitutionsprinzip bei der Systematisierung anzuwenden. Gmelin, der in seinem Handbuche

bei der Darstellung der organischen Chemie die Kerntheorie Laurents seiner Anordnung des Stoffes zugrunde legte (1848), äußerte: „Wer dieselbe einer Prüfung unterwirft, wird, wenn er auch nicht in allen Einzelheiten beipflichten kann, doch zugestehen, daß die Kerntheorie die umfassendste und einfachste Übersicht der Tausende von organischen Verbindungen gewährt und dieselben in natürlichen Familien oder Reihen vereinigt.“ Wir kehren aber zu unserem Zeitabschnitt zurück.

Laurent war in den Augen Berzelius' ein Vertreter der „dicken Nebelchemie“, und die „bizarren“ Ideen, denen Laurent durch seine Theorie Ausdruck gegeben hatte, mußten seinen Unwillen erwecken. In seinem Jahresbericht bezeichnet er diese Theorie als „eine Art Gesetzgebung für die organischen Zusammensetzungen, welche, wie alle unreifen Gesetzgebungen, in vielen Vorschriften aufgestellt worden ist“. Nachdem er einen kurzen Bericht über den Inhalt derselben geliefert hat, sagt er: „Für eine Theorie von dieser Beschaffenheit halte ich eine weitere Berichterstattung für überflüssig.“

Einer kritischen Wertschätzung der Substitutionstheorie konnte er sich aber nicht enthalten. In einem vor der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelesenen Brief an Pelouze (1838), wo Berzelius sich polemisch in verschiedenen, damals aktuellen Fragen in der Chemie ausspricht[1]), und der zunächst gegen Dumas gerichtet war, berührt er auch die Substitutionslehre. „Die Substitutionstheorie, von Dumas aufgestellt,“ sagt er, „nach der z. B. Chlor Wasserstoff mit einer gleichen Anzahl Atome, die dessen Platz einnehmen, ersetzen kann, scheint mir einen schädlichen Einfluß auf die Fortschritte der Wissenschaft ausgeübt zu haben. Sie wirft ein falsches Licht auf die Gegenstände und hindert, dieselben in ihrer richtigen Gestalt zu erkennen.“ Als Beweis dafür weist er zunächst auf die Deutung hin, die Malaguti dem Ergebnisse seiner schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf Äther gegeben hatte, wobei dieser eine Verbindung $C_4H_6Cl_4O$ erhalten hatte, welche er als Äther betrachtet, in dem vier Wasserstoffatome durch vier Chloratome ersetzt worden sind. Berzelius äußert, daß ein so elektronegatives Element wie Chlor nie in ein organisches Radikal eintreten könne. Eine solche Idee widerstreite den ersten Prinzipien der Chemie. Das Chlor müsse auf Grund seiner Natur und starken

[1]) Compt. rend. 6, 629.

Affinität in der Verbindung eine ganz besondere Stellung einnehmen, und er stellt für den chlorierten Äther die Formel $C_2H_6O + C_2Cl_4$ auf, d. h. er betrachtet ihn als aus Methyloxyd und Chlorkohlenstoff zusammengesetzt. Einen noch eklatanteren Beweis für die schädliche Auffassung der Substitutionslehre findet Berzelius in den Ansichten Laurents hinsichtlich der Zusammensetzung der bei Einwirkung von Chlor auf essigsauren Methyläther und auf das Chlorid des ölbildenden Gases gebildeten Körper. Die in jenem Falle erhaltene Verbindung $C_6H_6O_4Cl_6$ wäre nach Laurent durch Chlorsubstitution sowohl in der Essigsäure als im Methylen entstanden (er nennt sie „Chloryle"). Nach Berzelius' Ansicht ist sie aber offenbar aus Formylhyperchlorid, $C_2H_2Cl_6$, und zwei Atomen wasserfreier Ameisensäure, $2\,C_2H_2O_2$, zusammengesetzt. Laurents „Hydrochlorate de chloretherise" ($C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$) wäre nichts anderes als ein Formylchlorid, $C_2H_2 + 4\,Cl$. „Glauben Sie," so schließt er seine Kritik, „daß alle diese Umstände dem Scharfblick Laurents entgangen wären, wenn nicht sein Blick von der unglücklichen Substitutionstheorie getrübt gewesen wäre? Ich bin überzeugt davon, daß sie es nicht getan hätten." Der Stachel dieser Frage war, wie ersichtlich ist, gegen Dumas gerichtet.

Dieser blieb ihm auch die Antwort nicht schuldig [1]), sondern wies mit einer ruhigen und sachlichen Beweisführung die Angriffe Berzelius' gegen die Substitutionstheorie zurück, ohne jedoch die Bürgschaft für die Richtigkeit der Untersuchungen Laurents leisten zu wollen. „Um den Schaden zu zeigen, den meine Theorie den Herren Malaguti und Laurent gemacht hat, ist es nicht genügend, Formeln zu erwähnen, die aus Malagutis noch unvollendeten und Laurents ungenauen Untersuchungen hergeleitet sind", äußert Dumas. Er findet, daß die Theorie von vielen Tatsachen bestätigt worden ist, welche nach der Aufstellung der Theorie bekannt geworden sind, wenn sie auch hinsichtlich der wasserenthaltenden Stoffe einigermaßen modifiziert werden muß. „Die Substitutionstheorie drückt nur", sagt er, „eine einfache Relation zwischen dem austretenden Wasserstoff und dem Chlor (oder einem anderen elektronegativen Element), der in dessen Stelle aufgenommen wird, aus. Durch die Hervorhebung dieser Relation glaubte ich der Wissenschaft einen Dienst getan zu haben. Sie ist eine empirische Regel, auf welche man, solange

---

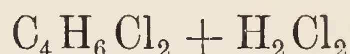
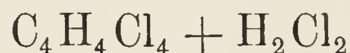
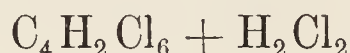
1) Compt. rend. 6, 689.

sie besteht, Rücksicht nimmt.“ Dumas will aber damit keineswegs geltend machen, daß der Wasserstoff, wenn er abgeht, immer von einem elektronegativen Element ersetzt werden muß, und erinnert daran, daß seine eigenen Untersuchungen über Indigo diese Auffassung im Gegenteil in Abrede gestellt haben. Das Indigweiß verliert Wasserstoff und verwandelt sich in Indigo, ohne daß irgend etwas dafür eintritt. Dumas hebt schließlich hervor, wie schon erwähnt worden ist, daß Berzelius ihm mit Unrecht die Ansicht Laurents zugeschrieben hätte, daß bei der Substitution das Chlor in der entstandenen Verbindung dieselbe Rolle wie der Wasserstoff in der ursprünglichen spielt. „Mein Fehler ist es nicht, wenn jemand dieser Theorie eine Bedeutung gegeben hat, an die ich gar nicht gedacht habe“, sagt er.

Berzelius bemerkte (1839) „mit besonderem Vergnügen, daß Dumas auf diese Weise die Anwendung leugnet, welche seine Landsleute von seiner sogenannten Substitutionstheorie gemacht haben, wozu sie doch durch den unangemessenen Namen verleitet worden sind“. „Eine empirische Regel kann man aber“, sagt er, „nicht eine Theorie nennen, denn die Eigenschaft der ersteren schließt die Eigenschaft der letzteren aus. Das Wort Substitution ist lange vor Dumas in der Wissenschaft angewandt worden und bedeutet immer, daß ein Körper durch einen anderen, welcher dieselbe Rolle spielt, ersetzt worden ist; so z. B. wird die Kalkerde durch Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul usw., der Sauerstoff durch Schwefel usw. substituiert.“ Dumas behauptet, das Wort in weiterem Sinn gebraucht zu haben, es ist aber — Berzelius bleibt dabei — sein eigener Fehler, wenn er mißverstanden worden ist. Das Mißverständnis schien doch nicht sehr ernst zu sein. Dumas veröffentlichte seine erste Mitteilung über die Trichloressigsäure (s. unten) noch bevor der Jahresbericht von Berzelius gedruckt vorlag, und dieser konnte im unmittelbaren Anschluß an das Obenerwähnte feststellen, „daß die definitive Ansicht von Dumas doch wirklich von der Art ist, wie man sie vermutet hat, nämlich, daß Chlor dem Wasserstoff substituiere im Sinne der isomorphischen Substitution“. Berzelius insinuiert, daß, wenn Dumas die Schlußfolgerungen, die andere aus seinen Theorien gezogen haben, leugnet, dies „nur als der Ausdruck einer interimistischen Unsicherheit zu betrachten sei, inwieweit die ursprüngliche Idee zu verteidigen sein möchte“.

Auch Laurent verteidigte sich. Er behauptete Berzelius' Versuch gegenüber, Dumas für seine „Irrungen“ verantwortlich

zu machen, die Selbständigkeit der Ansichten, die er ausgesprochen hatte. Er übernahm allein die Verantwortlichkeit für die von Berzelius scharf angegriffene Behauptung, daß, „wenn der Wasserstoff in einem Radikal von der äquivalenten Menge eines negativen Stoffes, wie Chlor oder Sauerstoff, ersetzt wird, eine Verbindung entsteht, die mit der analog ist, aus welcher sie hervorgegangen ist, und in welcher die Eigenschaften des negativen Stoffes sozusagen verdeckt (dissimulés) sind“. Als er z. B. die Analogie bei den zur Etherengruppe gehörigen Verbindungen nachgewiesen habe:


$$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$$

$$C_4H_4Cl_4 + H_2Cl_2$$

$$C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$$

so habe er damit nicht sagen wollen, daß sie denselben Siedepunkt, dasselbe spezifische Gewicht usw. hätten, wohl aber, daß sie ein gleichartiges chemisches Verhalten zeigten. Von Kali werden sie alle auf dieselbe Weise angegriffen, indem nur H_2Cl_2 eliminiert wird, die Radikale aber zurückbleiben. Diese sind auch alle unter sich analog und werden von gewissen Agenzien auf eine gleichartige Weise verändert. Berzelius' Kritik über seine Auffassung von der Zusammensetzung dieser Verbindungen (Chloretherise usw.) findet er völlig unberechtigt und äußert: „L'autorité, si imposante à tous égards, de M. Berzelius se trouve ici combattue par de faits péremtoires; car non seulement ce que j'avais supposé sur le chlor sur le chloréthérise est exact, mais encore toue la série que j'avais prévue vient d'être complètement formée et analysée par M. Regnault, qui a entièrement suivi la marche que j'avais indiquée.“ Über die theoretischen Erklärungsversuche von Berzelius selbst äußert er sich in folgender scharfen Weise: „Il n'y a pas une seule formule donnée par cet illustre chimiste qui ne renferme une hypothèse, et beaucoup en renferment plusieurs. Lorsque M. Berzelius m'aura montré un seul de ses radicaux, lorsqu'il aura combiné un seul carbure d'hydrogène avec le chlore ou avec l'oxigène, lorsqu'il pourra faire un seul acide en unissant un carbure d'hydrogène avec l'oxigène, ou bien lorsqu'il aura extrait un seul radical composé de carbone et d'hydrogène d'un acide, j'abandonnerai à l'instant même mes bizarres idées. Qui a donc vu l'éthyle, le formyle, les radicaux des acides stéariques, acétique, pyruvique, malique, et cent autres semblables? Certes, si l'on connaissait un seul de ces radicaux, je concevrais

que, par analogie, on admit l'existence des autres; mais on n'en montre pas un."

In einer besonderen Abhandlung „Über Laurents Theorie der organischen Verbindungen" (1838) unterzog Liebig[1]) dessen Arbeiten einer strengen Kritik, ohne daß er, wie Berzelius, die Wurzel des Übels in der Substitutionstheorie suchen und sie angreifen wollte, die seiner Ansicht nach nicht dem Radikalbegriff widerstreite. Dagegen sucht er zu beweisen, daß Laurent in seine „radicaux fondamentaux" einen ganz anderen Sinn lege, als diesen mit Recht zukomme, und daß sie in den Erscheinungen selbst keine wirkliche Stütze finden. Man kann, meint er, diese Radikale durch völlig hypothetische Herleitungen nach Belieben konstruieren. Er zeigt an Beispielen (Milchzucker, Margarinsäure, Bernsteinsäure), wie schablonenmäßig Laurent verfährt, um diese Verbindungen in eine der von ihm aufgestellten Reihen zu bringen. Sein allgemeines Urteil lautet: „Die ganze Theorie des Herrn Laurent ist ein willkürliches Spiel mit Begriffen und Formeln, denen er eine Bedeutung beilegt, die sie nicht besitzen, sie ist aus einer völligen Unwissenheit in den Prinzipien einer wahren Naturforschung hervorgegangen." Die experimentelle Grundlage der Kerntheorie findet Liebig unzuverlässig, indem er direkte Fehler in den Analysen Laurents und lose Angaben findet, die darauf beruhen, daß dieser mit Voreingenommenheit seine Untersuchungen ausgeführt hat. Liebig wollte durch seine Kritik zeigen, „daß diesem Chemiker die Fähigkeit nicht abgeht, zu schätzbaren Resultaten zu gelangen, daß er sie in der Wirklichkeit erhält, sobald nicht die verderblichste aller Richtungen auf ihn einwirkt", d. h. bei dem Experimentieren sich von seinen Spekulationen beherrschen läßt. Und diese Spekulationen findet er ohne Wert. Liebig kann nicht umhin, den Zusammenhang zwischen den Vorstellungen Laurents und der Ätherintheorie wahrzunehmen, über welchen er schon früher den Stab gebrochen hat. „Man wird", sagt er, „bei aufmerksamer Beachtung sehen, daß die Theorie des ölbildenden Gases die Mutter der seinigen ist. Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, daß sie in sich selbst den Keim zu immer neuen Irrtümern trägt, die sie als Mißgeburten zur Welt bringt, als Krüppel und elende Wesen, welche sterben, sobald man sie der gesunden Luft aussetzt."

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 25, 1.

Von der größten und entscheidendsten Bedeutung für die Befestigung der Substitutionstheorie und der darauf gegründeten Anschauungsweise wurde Dumas' Entdeckung der Chloressigsäure (Trichloressigsäure). Die Existenz einer solchen, oder vielmehr einer Dichloressigsäure, war übrigens von Laurent bei Aufstellung seiner Kerntheorie vorhergesagt worden. In einer Abhandlung, die Dumas im Jahre 1839 an die französische Akademie einreichte[1]), äußerte er:

„Es ist mir gelungen, allen Wasserstoff, welchen die Essigsäure enthält, durch Chlor zu ersetzen. Es ist also Essigsäure ohne Wasserstoff, Chloressig; merkwürdigerweise aber, wenigstens für diejenigen, welche das Chlor nicht für fähig halten, den Wasserstoff im vollen Sinne des Wortes zu ersetzen, ist dieser Chloressig noch immer eine Säure, wie der gewöhnliche Essig: seine sauren Eigenschaften sind in nichts geändert. Er sättigt die nämliche Quantität Basis wie vorher und die daraus entstehenden Salze bieten bei Vergleichung mit den essigsauren Salzen ganz interessante und allgemeine Übereinstimmungen dar." Dumas hebt hervor, daß die Änderung, die die Essigsäure durch diese seltsame Substitution erlitten hat, nur geringfügiger Art ist und daß die Eigenschaften der neuen Säure sich gewissermaßen im voraus berechnen lassen. Vor dieser Tatsache, sagt er, „ist es von wenig Belang, wenn die Substitution (Metalepsie) etwas in den bisher angenommenen Vorstellungen ändert"; die Chemiker müssen einsehen, „daß sie ein Gesetz einer neuen Reaktion in sich begreift, ein Naturgesetz, welches künftig in Betracht gezogen werden muß", und er hofft, „daß die in seiner Abhandlung vorgelegten Tatsachen alle Zweifel heben werden, welche die hohe Autorität von Berzelius bei den Chemikern hervorgerufen haben könnte".

Dumas beobachtete auch das eigentümliche Verhalten der Trichloressigsäure bei Einwirkung von Alkalien im Überschuß, nämlich ihre Zersetzung in Chloroform und Kohlensäure, eine Reaktion, die der Spaltung des früher entdeckten Chlorals in Chloroform und Ameisensäure ganz analog war. Er schloß hieraus, daß Aldehyd und Chloral in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie Essigsäure und Trichloressigsäure und sprach den Gedanken aus, „daß in den organischen Körpern gewisse Typen existieren, in welchen der Wasserstoff sich durch Chlor ersetzen

---

[1]) Compt. rend. 8, 609; Ann. d. Chem. u. Pharm. **32**, 101.

läßt, ohne daß der Charakter derselben wesentlich verändert wird". Er nimmt an, daß anstatt des Chlors auch Brom, Jod, Schwefel und vielleicht Sauerstoff, wie auch zusammengesetzte Körper (Radikale) als Substituent eintreten können. „Hieraus ergibt sich", sagt er, „eine fruchtbare Quelle neuer Körper oder neuer Erklärungen für gewisse bekannte Erscheinungen." Nachdem er seine Ansicht näher auseinandergesetzt hat, äußert er: „Offenbar habe ich, indem ich mich an dieses durch Tatsachen vorgeschriebene System von Vorstellungen hielt, die elektrochemischen Theorien ganz außer Betracht gelassen, auf welche Berzelius die Ideen im allgemeinen basiert hat, welche in den von ihm vorgezogenen Ansichten die Oberhand haben."

Dumas fragt, ob denn die elektrochemischen Vorstellungen auf so evidenten Tatsachen beruhen, daß man sie zu Glaubensartikeln erheben dürfte, oder ob sie als Hypothesen betrachtet, sich den Tatsachen ungezwungen anpassen lassen oder diese erklären können, und meint, daß dem nicht so ist. „Was uns aber", fährt er fort, „in der unorganischen Chemie von Nutzen ist und leitet, das ist der Isomorphismus, eine auf Tatsachen sich stützende Theorie, die sehr wenig mit der elektrochemischen Theorie in Einklang steht. In der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle, wie der Isomorphismus in der Mineralchemie, und vielleicht wird man einst durch die Erfahrung ausfindig machen, daß diese beiden allgemeinen Gesichtspunkte sich eng aneinander anschließen, von derselben Ursache abhängen und sich unter einem gemeinschaftlichen Ausdrucke zusammenfassen lassen.

Für den Augenblick darf man, aus der Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure, des Aldehyds in Chloraldehyd, aus der Tatsache, daß aller Wasserstoff dieser Körper zu gleichen Volumen durch Chlor ersetzt wird, ohne daß ihr Grundcharakter geändert wird, wohl schließen, daß es in der organischen Chemie gewisse Typen gibt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volumen von Chlor, Brom oder Jod bringt, d. h. die Substitutionstheorie beruht auf Tatsachen und zwar auf den eklatantesten Tatsachen der organischen Chemie."

Die Substitutionstheorie war hierdurch zu einer Theorie der Typen erweitert worden, und Dumas hatte nun die Anschauungen Laurents angenommen, die er kurz zuvor entschieden zurückgewiesen hatte. Er wies jetzt auf die diesbezüglichen Abhandlungen

Laurents hin und bemerkt, „daß Herr Laurent, lange bevor der Versuch dies positiv entschieden hatte, auf der Identität der Rolle des Chlors mit der des Wasserstoffs in den durch Substitution gebildeten Körpern bestanden hat“. Laurent war mit dieser einfachen Erklärung nicht zufrieden, sondern erhob heftige Prioritätsreklamationen (s. S. 101). Berzelius gab ihm hierin später recht, indem er äußerte: „Laurent hat die Substitutionstheorie mehrere Jahre in dem Geiste verteidigt, worin sie später von Dumas genommen worden ist,“ aber er fügte hinzu, die Anlässe zu diesem Prioritätsstreit „gehören zur Schattenseite der Geschichte der Wissenschaft“.

Die Entdeckung der Trichloressigsäure und die logischen, aber kühnen Schlußfolgerungen, die Dumas daraus zog, erregten selbstredend das größte Aufsehen. Die Tatsachen konnten nicht bestritten werden, wenn man auch zu einem gewissen Mißtrauen in dieser Hinsicht geneigt war. „Ich glaube noch gar nicht an das Faktische von Dumas' Chloressigsäure, was die Zusammensetzung betrifft“, schrieb Wöhler an Berzelius. Diesem hatte ja Dumas den Fehdehandschuh hingeworfen, den er sofort aufgenommen[1]. „Dumas' Darstellung enthält“, äußerte er, „unbedingt den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes, so wie es jetzt ist, und diese Revolution gründet sich auf die Zersetzung der Essigsäure durch Chlorgas unter dem Einflusse des Sonnenlichtes.“ Eine nähere Beleuchtung dieser „gefährlichen Verbindung“ schien ihm deshalb am Platze zu sein.

Das Chlor, wenn es in den organischen Verbindungen an Stelle des Wasserstoffs tritt, spielt, seiner Ansicht nach, in ihnen dieselbe Rolle wie Sauerstoff. Er verbindet sich mit positiven Kohlenwasserstoffradikalen. Ein Körper, der nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthält, ist ein Chlorid eines Radikals. Enthält eine Verbindung als viertes Element Sauerstoff, so ist sie zugleich ein Oxyd und Chlorid, welche sich zu einer komplizierteren binären Verbindung vereinigt haben. So muß nach Berzelius auch die Chloressigsäure aufgefaßt werden. Sie gehört der Klasse der Oxychloride an und ist als eine Verbindung von Oxalsäure und Kohlenstoffchlorid, $C_2O_3 + C_2Cl_6$ (+ aq.), anzusehen, gerade wie die Zusammensetzungen des Chromoxychlorids und Benzoylchlorids durch die Formeln $2\,CrO_3 + CrCl_6$ und $2\,C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$ ausgedrückt werden. Die Chloressigsäure hätte also,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 113.

seiner Meinung nach, nichts mit der Essigsäure gemein, welche er als Trioxyd des Acetyls, $C_4H_6 + O_3$ (+ aq.), betrachtete. Berzelius entfernte also die beiden Körper voneinander, zwischen denen Dumas so einfache Beziehungen der Zusammensetzung und Verwandtschaftsverhältnisse nachgewiesen hatte. Er fand auch, daß man keineswegs aussprechen könne, daß diese zwei Körper in ihren „wesentlichen Eigenschaften" übereinstimmen sollten.

Er bezog dann dieselbe Anschauungsweise auch auf die schon erwähnten, von Malaguti erhaltenen chlorsubstituierten Äther (z. B. Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$, schrieb er $C_2O_3 + 5\,C_2Cl_6$) und suchte überhaupt für alle bekannte Oxychloride eine gleiche Ausdrucksweise zu finden. „Es scheint mir", schließt er seine Abhandlung, „richtigen chemischen Prinzipien ziemlich angemessen zu sein, daß für eine so große Klasse von Verbindungen derselben Art, die Sauerstoff und Chlor enthaltenden Verbindungen, keine andere Zusammensetzungsansicht annehmbar sei, als diejenige, welche für alle gleich gültig ist, und ich überlasse es dem Urteil anderer, ob Dumas' Substitutionstheorie von dieser Beschaffenheit ist. Wer neue Theorien machen will, muß, wenn es ihm gelingen soll, das Ganze der Wissenschaft in Betracht nehmen." Indessen machte Berzelius sich dabei weit hypothetischerer und willkürlicherer Annahmen schuldig, als die waren, gegen die er opponiert hatte.

Berzelius' Argumentation war schwach und wirkte auf vorurteilsfreie Geister nicht überzeugend. Liebig sah sich auch veranlaßt, zu der Abhandlung eine Bemerkung zu fügen, in der er erklärt, daß er die Ansichten Berzelius' hinsichtlich der Zusammensetzung der Chloressigsäure und der Oxychloride nicht teilen könne, welche auf Voraussetzungen beruhen, für deren Richtigkeit jede Art von Beweis fehlt. Er macht auf den Isomorphismus und die Übereinstimmung zwischen der Übermangansäure und der Überchlorsäure aufmerksam, und doch kann es eine größere Unähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften kaum geben als zwischen Mangan und Chlor. „Ich sehe nicht ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Wasserstoff z. B., für unmöglich gehalten werden soll, und gerade die Auffassung dieser Erscheinungen, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben."

Wie tiefe Wurzel Berzelius' Unwille über die Richtung, die sich in der Substitutionstheorie ausdrückt, gefaßt hatte, geht in einer charakteristischen Weise aus folgenden Worten in einem

Brief an Wöhler hervor, in welchem er die oben erwähnte Bemerkung Liebigs berührt. Er sagt: „Es ist mir nicht möglich zu verstehen, wie er (Liebig) gegen den Geist der chemischen Theorie Chlor als Bestandteil eines organischen Radikals betrachten kann, wenn es Auswege gibt, um diese Verbindungen analog ganz ähnlichen in der unorganischen Natur zu erklären. Es muß in wissenschaftlicher Hinsicht ein Etwas geben, ähnlich dem, was man insozialer Takt nennt, ein Gefühl, das, ohne daß man sich die Gründe dafür klar macht, einem sagt, was zu tun sich nicht schickt oder was angeht, und welches Gefühl einige in hohem Grade besitzen und andere, wenn sie auch mit noch mehr Genie als diese begabt sind, ganz und gar entbehren. Wenn ich eine unrichtige theoretische Darstellung sehe, so fühle ich es, auch wenn die richtige mir unbekannt ist, ohne es mir noch klar machen zu können, daß sie falsch ist, so wie das Ohr einen falschen Ton hört. Und wenn eine richtige Darstellung kommt, so wird sie sofort erkannt, sie erfreut und macht einen angenehmen Eindruck, so wie eine reine Intonation.“ Berzelius übersah, daß auch das beste Gehör, auch das sicherste Taktgefühl etwas Subjektives an sich hat oder ein Produkt des Angewohnten ist und sich bei neuen Erscheinungen irren kann.

Gewissermaßen als eine Antwort auf diese Äußerung kann die Bemerkung betrachtet werden, welche Liebig anläßlich einer Abhandlung von Berzelius über die von Malaguti aus Äther erhaltenen Chlorverbindungen macht. Er sagt: „Ich glaube, daß diese Materien durch einfache Substitutionen entstanden sind; daß sie mithin nicht nach Art der unorganischen Verbindungen zusammengesetzt betrachtet werden können. Berzelius hat in der organischen Chemie schon vor vielen Jahren die Analogie zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen geltend gemacht, er ist der erste gewesen, der die organischen Säuren, den Äther usw. als Oxyde zusammengesetzter Radikale betrachtet hat. Diese Ansicht war ein Leitstern in einem Labyrinth, in dem sich niemand zurechtzufinden wußte. Allein wenn auch die organischen Verbindungen, in einer gewissen Richtung betrachtet, den unorganischen gleichen, so weichen sie in unzähligen anderen davon ab; sie besitzen Eigentümlichkeiten, die wir gelten lassen müssen, weil wir sie nicht erklären können. Dieses Geltenlassen führt nun zu weiteren Ansichten, in ihm liegt von selbst die Fortbildung, die Erweiterung und Vervollkommnung unserer Begriffe. Bis zu einem bestimmten Punkte folgen wir also den Prinzipien

der unorganischen Chemie, aber über den Punkt hinaus, wo sie uns verlassen, wo sie, anstatt Verwickelungen zu lösen, Verwickelungen schaffen, über diesen Punkt hinaus bedürfen wir neuer Prinzipien. Dies allein ist die Ursache der Differenz in unseren Meinungen."

Berzelius hatte Dumas' Ansicht widersprochen, daß die Chloressigsäure und Essigsäure Körper seien, die wesentlich miteinander übereinstimmten, indem er hervorhob, daß ihre physikalischen Eigenschaften grundverschieden seien. Dumas machte aber geltend, daß das Wesentliche einer Übereinstimmung keineswegs in äußeren Eigenschaften gesucht werden könne, sondern vielmehr in dem chemischen Verhalten, und führte ein neues, in dieser Hinsicht ausschlaggebendes Moment an. Er zeigte nämlich, daß, sowie die Chloressigsäure bei der Einwirkung von Alkalien in Kohlensäure und Chloroform ($C_2H_2Cl_6$) gespalten wird, die Essigsäure beim Erhitzen mit Baryt Kohlensäure und Sumpfgas (C_2H_8 oder $C_2H_2H_6$) liefert. Er tat weiter dar, daß das Chloroform als ein Substitutionsprodukt des Sumpfgases betrachtet werden könne, weil sie beide bei der Behandlung mit Chlor Chlorkohlenstoff (C_2Cl_8) erzeugen [1]). Chloroform stehe folglich zum Sumpfgas in derselben Beziehung wie Chloressigsäure zur Essigsäure und die Zersetzung der beiden letzterwähnten Verbindungen geschehe also auf eine ganz analoge Weise. Die Einwendung Pelouzes und Millons, daß diese Analogie nur scheinbar wäre, weil Sumpfgas auch aus einer Menge anderer Stoffe bei der Erhitzung mit Baryt entstehe, konnte die Bedeutung der Beweisführung Dumas' nicht herabsetzen.

In einer längeren Abhandlung, „Über das Gesetz der Substitutionen und die Theorie der Typen" betitelt [2]), versuchte Dumas die Einwendungen zu widerlegen und die Zweifel zu entfernen, die seine Theorie hervorgerufen, und er entwickelte hier näher die Bedeutung und den Inhalt derselben. Man hatte geltend machen wollen, daß kein besonderes Substitutionsgesetz existiere — und diese Ansicht hatte vor allen Pelouze vertreten —, sondern daß die hierhergehörigen Erscheinungen nur spezielle Fälle wären von Umsetzungen der allgemeinen Äquivalenttheorie gemäß. Dumas zeigt die Eigentümlichkeit dieser Reaktionen, die sich in der

[1]) Die Identität des natürlichen Sumpfgases mit dem aus Essigsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurde von Melsens 1840 nachgewiesen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 35, 353).

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 33, 259.

Existenz der chemischen Typen ausdrückt, „die fähig sind, ohne zu zerfallen, die sonderbarsten Transformationen zu erleiden, worin alle Elemente nach und nach verschwinden und durch andere ersetzt werden können". „Die Körper, welche eine gleiche Anzahl von auf gleiche Weise verbundenen Äquivalenten erhalten und welche mit gleichen chemischen Haupteigenschaften begabt sind, gehören demselben chemischen Typus an." Das Chloroform, Bromoform, Jodoform konstituieren einen Typus, das ölbildende Gas und die verschiedenen daraus abgeleiteten chlorhaltigen Produkte einen anderen, die Essigsäure und die Chloressigsäure einen dritten usw.

Aber die Substitutionstheorie führt auch zu einer anderen Art von Typen, den molekularen oder mechanischen Typen. Dieser Begriff wurde von Regnault in Zusammenhang mit seinen wichtigen Untersuchungen über die Äther entwickelt[1]) und war wohl aus der Kerntheorie Laurents, nämlich aus den Beziehungen der abgeleiteten Kerne zu den Stammkernen, entsprungen.

Regnault hatte den Gedanken ausgesprochen, daß z. B. zwischen folgenden Körpern eine wirkliche Analogie in der Zusammensetzung besteht:

Sumpfgas	$C_2H_2H_6$
Methylenäther	C_2OH_6
Ameisensäure	$C_2H_2O_3$
Chloroform	$C_2H_2Cl_6$
Chlorierter Methylenäther	$C_2OH_4Cl_2$
Zweifach chlorierter Methylenäther . .	$C_2OH_2Cl_4$
Chlorwasserstoffsaures Methylen	$C_2Cl_2H_6$
Chlorkohlenstoff	$C_2Cl_2Cl_6$

Alle diese Verbindungen, die chemisch so verschieden sind, und alle die, welche sich in solche analogen Reihen zusammenfassen lassen, gehören nach Regnault demselben mechanischen System an. Dumas schließt sich dieser Auffassung an und äußert:

---

[1]) Regnault äußert in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther des Alkohols usw.: „Aus dem Vorgehenden ersieht man, daß alle den Ätherarten angehörenden Körper sich durch bloße Substitutionen sehr einfach von einer und derselben molekularen Zusammensetzung, C_4H_{12}, welche so lange konstant bleibt, als sie nicht sehr heftigen Einwirkungen unterworfen ist, ableiten lassen. Diese molekulare Zusammensetzung verhält sich als Base, wenn sie $C_4H_{10}O$ oder $C_4H_{10}S$ ist; sie ist fast indifferent als $C_4H_8O_2$, und wird eine Säure, wenn sie in $C_4H_6O_3$ übergeht. — Die Betrachtung dieser Molekulargruppierungen, die sich zu erhalten streben, scheint mir für die Theorie von der höchsten Wichtigkeit. Vielleicht wird man in der Folge finden, daß der Isomorphismus nur ein eigentümlicher Fall davon ist." (Ann. Chim. Phys. 71, 353.)

„Ich nehme demnach an, daß bei allen Substitutionen, welche ein zusammengesetztes Molekül erleiden kann, selbst wenn alle seine Elemente sukzessiv durch andere ersetzt worden sind, solange das Molekül ungeändert bleibt, die erhaltenen Körper immer der nämlichen natürlichen Familie (demselben mechanischen Typus) angehören.

Wenn ein Körper durch Substitution in einen anderen transformiert wird, welcher dasselbe chemische Verhalten darbietet, so gehören diese beiden Produkte derselben Gattung (demselben chemischen Typus) an."

Über die Stellung der Substitutionstheorie zu der Annahme von Radikalen spricht sich Dumas in der Richtung aus, daß es in der organischen Chemie ohne Zweifel zusammengesetzte Körper gebe, die sich wie das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd usw. in der Mineralchemie verhalten. „Wenn man aber", fährt er fort, „wie dies Herr Berzelius verlangt, unter organischen Radikalen gewisse unveränderliche Verbindungen verstehen soll, welche die Rolle von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, indem sie gleichwohl ihre Mitwirkung zugibt, ihre Beständigkeit nicht annehmen. — Nichts hindert uns, die Bezeichnung organische Radikale für gewisse molekulare Gruppen beizubehalten, die fähig sind, elementare Körper zu ersetzen und durch sie ersetzt zu werden; aber die Gruppen lassen sich ihrerseits durch Substitution modifizieren."

Daß die Substitutionstheorie und die Lehre von den chemischen Typen mit der vorherrschenden elektrochemischen Anschauungsweise unvereinbar war und „einen Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes wie es jetzt ist", wie Berzelius geäußert hatte, bedeutete, sah Dumas klar ein, und er sprach sich in dieser Richtung ganz aufrichtig aus, wie aus folgendem Zitat aus seiner Abhandlung hervorgeht:

„Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude oder ist ihre Konstruktion doppelter Natur? Dies ist die Frage. Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektrochemischen Theorie schreibt man sie in der Art, daß dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabteilungen des Gebäudes, welches sie vorstellen, vorgeführt werden."

„Nach der Ansicht der Elektrochemie muß die Natur der elementaren Teilchen der Körper die Haupteigenschaften der

letzteren bedingen, während es nach der Substitutionstheorie vorzugsweise die Lagerung dieser Teilchen ist, woraus die Eigenschaften hervorgehen."

„Herr Berzelius schreibt also der Natur der Elemente die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zuteile: dies ist der Hauptpunkt unserer respektiven Ansichten."

„Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektrochemischen Theorie ist die Notwendigkeit, alle chemischen Verbindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muß man, in jeder von ihnen, den positiven und den negativen Bestandteil oder die Gesamtheit der Teilchen wiederfinden, welchen man diesen beiden Rollen zuschreibt. Keine Ansicht war jemals geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie aufzuhalten. Alle Schwierigkeiten, welchen wir seit einigen Jahren bei der Aufsuchung der Grundformeln der Körper begegnet sind, die Streitigkeiten, die Mißverständnisse, die Irrtümer rühren von den Präokkupationen her, welche diese Ansicht in unserem Geiste hervorgerufen hat."

Nachdem er dieses strenge Urteil durch einige Beispiele zu erläutern versucht hatte, fährt er fort: „Meiner Ansicht nach hat also die elektrochemische Theorie den Kreis, welchen die Erfahrung uns vorschreibt, überschritten, wenn sie die neueren Tatsachen der organischen Chemie erklären wollte. Ist damit aber gesagt, daß die elektrischen Eigenschaften der Körper ohne Einfluß auf die chemischen Erscheinungen seien? Nein, ohne Zweifel. Man ist nur genötigt, übereinzukommen, daß die Elektrizität ihre Wirkung erst äußert in dem Moment, wo die Verbindungen vor sich gehen und wo sie sich zersetzen. Wenn aber die elementaren Moleküle wieder ins Gleichgewicht getreten sind, so können wir keine Rechenschaft mehr geben von dem Einfluß, welchen ihre elektrischen Eigenschaften ausüben können und niemand hat darüber Ansichten aufgestellt, welche mit der Erfahrung in Einklang ständen.

Ich erkläre demnach, daß die von mir entdeckten Tatsachen unvereinbar sind mit der elektrochemischen Theorie des Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer positiv und das Chlor immer negativ sein soll, während wir sie ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen."

„Das Substitutionsgesetz drückt", hebt Dumas hervor, „nur eine einfache experimentelle Relation aus, es deutet auf eine Beziehung hin z. B. zwischen dem von einem wasserstoffhaltigen Körper ausgetretenen Wasserstoff und dem aufgenommenen Chlor.

Die Theorie der Typen geht weiter. Sie erklärt das, was das Substitutionsgesetz bestimmt anzugeben sich begnügt. Sie betrachtet die organischen Körper als aus Teilchen bestehend, welche verdrängt und ersetzt werden können, ohne daß der Körper sozusagen zerstört wird." „Die Substitution eines Elements gegen ein anderes, Äquivalent für Äquivalent, ist die Wirkung; die Erhaltung der Typen ist die Ursache." „Das organische Molekül, der organische Typus," sagt er, „stellen ein Gebäude vor, in welchem man gleichsam ein Fach Wasserstoff durch ein Fach Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzen kann, ohne daß die äußeren Verhältnisse des Gebäudes dadurch gestört sind. Man muß aber, wenn man ein Fach Wasserstoff entzieht, etwas an dessen Stelle bringen, wenn das Gebäude nicht zerfallen oder sich umwandeln soll."

Dumas schließt seine Abhandlung mit folgenden Worten:

„Der Einfluß der Natur der Moleküle ist von Lavoisier so gut definiert, der ihres Gewichtes von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisiert worden. Man kann sagen, daß die Entdeckungen von Mitscherlich (Isomorphismus) sich auf den Einfluß der Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns den Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört."

Berzelius konnte diesen direkten Angriff nicht unbeachtet lassen. In seinem Jahresberichte (1840) teilt er ausführliche Auszüge aus Dumas' Abhandlung mit und erläutert dessen theoretische Betrachtungen mit mehr ironischer Schärfe als sachlichem Gegenbeweis. Er vermutet zwar, daß die neue Theorie „wenigstens eine Zeitlang auf die Untersuchungen in der organischen, insbesondere der vegetabilischen Chemie einen Einfluß ausüben würde", findet aber, daß sie auf Phrasen, auf einfachen Rechenverhältnissen beruht, und ohne wirklichen Wert für die Wissenschaft ist. Vor allem sieht er in den chemischen Typen nur ein Phantasieprodukt. „Dumas hat", sagt er, „nicht erklärt, woran man erkennen kann, ob eine und dieselbe Anzahl von Äquivalenten auf dieselbe oder auf verschiedene Art miteinander verbunden sind; hierzu hat er gewisse gute Gründe, denn weder er noch irgend ein anderer Chemiker wird die ähnlichen oder verschiedenen Weisen unter sich vergleichen können, in welche eine und dieselbe Anzahl von Äquivalenten in verschiedenen Verbindungen vereinigt sein können. Da aber diese Frage das Fundament der Definition der

chemischen Typen, welche nur willkürlich sein und von zwei verschiedenen Personen auch verschieden betrachtet werden kann, in sich schließt, so ruht die ganze Vorstellung von den chemischen Typen auf einer unmöglich auszumittelnden Grundlage. Dieser Umstand allein reicht hin, um darzutun, wie schwankend das Terrain ist, auf welchem diese neue Theorie fußt.“ „Es ist evident, daß in betreff der chemischen Typen die Verbindung der Atome unter sich auf eine und dieselbe Weise nur eine willkürliche Annahme ist und daß der positive Punkt der Haupteigenschaften nur auf einem numerischen Verhältnis beruht; denselben Typen anzugehören, ist dagegen nur eine willkürliche Annahme.“

Die molekularen Typen hätte er gern als einen Scherz nehmen wollen, wenn nicht Dumas dafür Sorge getragen hätte, jede Idee dieser Art zu entfernen. Sie scheinen, meint er, aufgestellt worden, „um zu zeigen, wie frei das Phantasiespiel über die Stellung der Atome getrieben werden kann“. Er sagt ironisch: „Wir haben gesehen, daß alle Elemente einer organischen Substanz, selbst der Kohlenstoff, ausgetauscht werden können; wenn wir nun in $C_2Cl_2Cl_6$ (chlorsubstituiertem Methylenoxyd) den Kohlenstoff durch Chlor ersetzen, so haben wir $Cl_4Cl_2Cl_4$ oder mit anderen Worten Methyloxydgas, in welchem alle Elemente durch Chlor ersetzt sind. Auf diese Art entstehen die molekularen Typen.“ An Wöhler schreibt er: „Ist Dumas verrückt geworden? Oder was fehlt dem Menschen sonst, daß er im Ernst ein so elendes Zeug schreiben kann? Was sagt Liebig zu alledem? Ihm werden wohl nun die Augen aufgehen über diese Theorie.“

Liebig, der, wie schon erwähnt, Dumas’ Auffassung über die Zusammensetzung der Chloressigsäure Berzelius gegenüber verteidigt hatte, stellte sich in der Tat nun kühl gegen die weitgehenden Schlußfolgerungen und theoretischen Auseinandersetzungen Dumas’. Er macht folgende kurze Bemerkung: „Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu teilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet. Ich glaube, daß sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Äquivalenten vertreten und daß in gewissen sehr begrenzten Fällen die Form und die Konstitution der neuen Verbindung sich nicht ändert. Diesen Fällen steht eine so große Anzahl anderer gegenüber, wo sich dies nicht zeigt, daß man sie eher für eine Ausnahme einer Regel, als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf.“

Liebig war in hohem Maße ein Stimmungsmensch. Dumas war in seinen Augen ohne Zweifel zu weit gegangen, hatte zu

viel Lärm von der Substitution gemacht, die Bedeutung und den Inhalt seiner Theorie überschätzt. Dies sowie die einseitige und schematische Richtung, die in den Arbeiten der jüngeren französischen Chemiker zu dieser Zeit hervortrat, hatte Liebigs Interesse für die Substitutionstheorie herabgesetzt und schließlich bei ihm gegen das Treiben mit den Substitutionen Unwillen erweckt. Er schreibt an Berzelius (1840): „Ich lege dir von vornherein ein Bekenntnis ab, dies ist der Ausdruck eines unüberwindlichen Ekels und Widerwillens gegen das Treiben in der Chemie in der gegenwärtigen Zeit, es ist auf die Spitze gestellt durch den Streit über die Substitutionstheorie, alles, was wir getan und gearbeitet haben, es wird dazu benutzt, um die Persönlichkeit mit Goldpapier zu überziehen. Ich bin ganz und gar nüchtern geworden, kälter und vernünftiger als du dir denken kannst; nachdem ich Persoz' dickes Buch und Dumas' und der anderen Geschwätz gelesen hatte, war ich kuriert. — — So viel an mir ist, wird in meinem Journal nie mehr die Rede davon sein. — — Ist es in der Tat recht, anstatt die organische Natur zu studieren und ihre Metamorphosen kennen zu lernen, daß wir Substitutionen durch Chlor hervorzubringen suchen? Diese unglückliche Chloralarbeit ist die Mutter dieser elenden und nutzlosen Untersuchungen.“ Liebig war „chemiemüde“. Er gab sich zu dieser Zeit einer anderen Seite der Wissenschaft hin, dem Studium der Anwendung der organischen Chemie auf Agrikultur und Physiologie.

Unter seinen Bemerkungen zu Dumas' und Stas' Abhandlung über das Atomgewicht des Kohlenstoffs schrieb er zu dieser Zeit: „Die Wissenschaft ist namentlich in der neueren Zeit mit so viel Substanzen dieser Art, mit Produkten der zerstörenden Destillation bereichert worden, daß man wünschen möchte, die Kräfte der Chemiker nach anderen, man kann wohl sagen nützlicheren Richtungen hin tätig zu sehen, denn diese Dinge dienen nur, um unsere Handbücher dicker zu machen. Wahrlich, Herr Dumas hat, indem er zu der Arbeit von Piria über Salicin, zu der von Stas über Phloridzin Veranlassung gab, der Wissenschaft mehr Nutzen gebracht, als durch alle diese mühevollen Untersuchungen der zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen und ihrer Zersetzungsprodukte durch Chlor und andere Dinge gewonnen worden ist. Diese Substanzen kommen nicht in der organischen Natur vor, sie spielen keine Rolle, welche unser Interesse fesselt; es ist wahrhaft zu beklagen, daß so wenige Chemiker das Beispiel Mulders befolgen, der durch seine mannigfaltigen und gewissen-

haften Untersuchungen auf dem Gebiete der Tier- und Pflanzenchemie eine Welt von neuen Entdeckungen eröffnet hat."

In dieser Stimmung hatte Liebig kurz vorher in seinen Annalen den fingierten Brief aus Paris, S. C. H. Windler (Schwindler) unterzeichnet, veröffentlicht[1]), in dem die Substitutionstheorie ins Lächerliche gezogen wird. Damit man den Brief besser versteht, muß daran erinnert werden, daß Dumas ausdrücklich ausgesprochen hatte, daß in einer organischen Verbindung nicht nur der Wasserstoff, sondern sukzessive alle Elemente verdrängt werden können, auch der Kohlenstoff, „mit dem man wahre Substitutionen vornehmen kann" [2]). Der betreffende Brief war von Wöhler verfaßt und als ein Privatscherz für Berzelius geschrieben. Wöhler sandte ihn auch an Liebig, der, ohne daß der Verfasser es wußte, den Brief, mit kleinen Veränderungen, veröffentlichte. Der Briefschreiber teilt mit, wie er in einer außerordentlich eklatanten Weise die Substitutionstheorie verifiziert habe. „C'est seulement dès aprésent, qu'on pourra apprécier la véritable valeur de cette théorie sublime et glorieuse. Voilà le fait inoui sans semblable dans l'histoire de la chimie" (nach Wöhlers Original). Er hat essigsaures Mangan (Wöhler hatte essigsaures Kupfer) mit Chlor behandelt, und durch fortgesetzte Einwirkung unter verschiedenen Umständen hat er sukzessive nicht nur den Wasserstoff, sondern sukzessive auch alle übrigen Elemente ersetzt und schließlich eine gelbliche Kristallmasse erhalten, die dem Chlorhydrat sehr ähnlich ist. „Aussi ne contenait elle que du chlore et de l'eau. Mais en prenant la densité de sa vapeur j'ai trouvé qu'elle était formée de 24 atomes de chlore et de 1 at. d'eau. Voilà donc la substitution la plus parfaite de tous les éléments de l'acétate de manganèse. La formule de la matière devra être exprimée par $Cl_2Cl_2 + Cl_8Cl_6Cl_6 + aq.$" Und er fährt dann fort: „Quoique je sache, que dans l'action décolorante du chlore il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes, qu'on blanchit

---

[1]) Ann. d. Chem. **33**, 308.

[2]) Walter hatte (1840) bei der Behandlung von Kampfersäure mit konzentrierter Schwefelsäure ein Produkt erhalten, welches seiner Ansicht nach so entstanden war, daß 1 Atom Sauerstoff der Schwefelsäure sich mit 1 Atom Kohlenstoff der Kampfersäure zu Kohlenoxyd verbindet, welches entweicht und von 1 Atom schwefliger Säure ersetzt wird, die mit den übrigen Elementen der Kampfersäure eine eigentümliche Säure bildet. „Diese Zersetzung ist", sagt er, „in der organischen Chemie ohne Analogie, insofern als die Substitution sich auf den Kohlenstoff und nicht auf den Wasserstoff erstreckt." Dumas hatte diese Auffassung gebilligt, kam aber nie auf diesen Gegenstand zurück (Ann. Chim. et Phys. **74**, 38).

maintenant en Angleterre d'après des lois de substitutions, conservent leur types, je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore, atome pour atome, est une découverte qui m'appartient."

Weder sachliche Gründe noch die Versuche, die Substitutionstheorie ins Lächerliche zu ziehen, konnten sie aber daran verhindern, Platz zu greifen, je nachdem neue Beobachtungen dem sogenannten Substitutionsgesetz und dessen Erklärung durch die Annahme der chemischen Typen neue Stützen lieferten. Von ganz besonderer Bedeutung war Melsens Wahrnehmung (1842), daß die Trichloressigsäure bei der Behandlung mit Kaliumamalgam sich wieder in Essigsäure verwandelt, indem das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird. Es gelang also, durch umgekehrte Substitution ein Substitutionsprodukt wieder in die Muttersubstanz zurückzuführen.

Von nun an traten in den Untersuchungen der jüngeren Generation die substitutionalen Auffassungen immer mehr in den Vordergrund. Dies war natürlich besonders in Frankreich der Fall, wo die Substitutionstheorie nicht nur in Dumas und Laurent, sondern auch in Péligot, Cahours, Regnault, Malaguti und Gerhardt hervorragende Vertreter hatte. Der letztgenannte sprach schon 1842 im Zusammenhang mit seinen Betrachtungen über die Äquivalentgewichte der Verbindungen den Satz aus, „daß die elektrochemische Theorie mit den chemischen Äquivalenten nicht übereinstimme und daß die Theorie der Typen von Dumas heutzutage allein zulässig sei". Eigentlich der einzige unter den jüngeren französischen Chemikern, welcher sich noch in dieser Zeit oppositionell zur Substitutionstheorie stellte, war Pelouze, ein Schüler Liebigs. In Deutschland gewannen die neuen Anschauungen langsamer Boden, aber auch hier drangen sie allmählich durch. Obgleich Liebig kein Freund der „französischen Schule" und namentlich nicht der von Laurent (und Gerhardt) vertretenen Richtung war, stand er doch, wie aus dem schon Angeführten ersichtlich ist, keineswegs ohne Verständnis den substitutionalen Auffassungen gegenüber. Namentlich Millons Untersuchungen über die Oxysäuren des Chlors hatten seine diesbezüglichen Ansichten befestigt. In England hatte Graham sich der Theorie der Typen, wenn auch in etwas modifizierter Form, angeschlossen.

In der verschiedenen Stellung der Forscher zu den theoretischen Streitfragen war Liebig geneigt, den Ausdruck eines verschiedenen Nationalcharakters zu erblicken. Er schrieb im Jahre

1841: „In Dumas' Geiste sind, wenn man will, die Ideen und Ansichten der französischen Chemiker konkret geworden, in ihm traten sie zu einem organischen Ganzen zusammen und kaum erschien für uns ein Schauspiel bedauerlicher, als die ewigen Reklamationen für diese oder jene an sich tote Vorstellung, der er Leben und Bewegung einzuhauchen wußte. In Deutschland und England haben diese Theorien keinen Anklang gefunden, weil man die Überzeugung hegt, daß neue Tatsachen nicht durch sie der Wissenschaft erworben wurden, und daß aus ihnen selbst, aus diesen Tatsachen allein, die Theorie sich entwickeln muß."

Von den Untersuchungen, welche für den Ausbau der Substitutionstheorie unternommen wurden, mag hier noch an die von Dumas und Stas gemeinschaftlich ausgeführte Arbeit über die Einwirkung der Alkalien auf Alkohole erinnert werden. Nach der Radikaltheorie enthielten Alkohole und Säuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl verschiedene Radikale, nach der Substitutionstheorie gehörten sie demselben Typus an. Die theoretisch möglichen nahen Beziehungen zwischen diesen Verbindungen wurden von Dumas und Stas als tatsächlich vorhanden angenommen. Jeder der untersuchten Alkohole ließ sich bei der angeführten Reaktion in die entsprechende Säure überführen, indem Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt wurde, z. B. Amylalkohol in Valeriansäure, $C_{10}H_{24}O_2 + 2\,O = C_{10}H_{20}O_4 + 4\,H$. Daß auch die umgekehrte Reaktion durchführbar sei, ließ sich nach Dumas und Stas nicht bezweifeln, und wir wissen ja, daß diese Voraussetzung ganz richtig war. Diese Untersuchung ist hier erwähnt worden, weil sie als Beispiel dienen kann, wie die substitutionalen Auffassungen auch befruchtend auf die experimentelle Forschung und auf die Erkenntnis wichtiger chemischer Beziehungen und Analogien wirkten. Dies war ja von Dumas vorausgesagt, von Berzelius aber bestritten worden.

Durch eine eigentümliche Schicksalsfügung wurde die Untersuchung, die schließlich die Gültigkeit der Substitutionstheorie oder vielmehr die der chemischen Typen bestätigte, in Liebigs Laboratorium ausgeführt. Dies war die Arbeit des jungen A. W. Hofmann über die gechlorten und gebromten Aniline, welche im Jahre 1845 veröffentlicht wurde[1]). Er fand, daß diese Verbindungen die basischen Eigenschaften des Anilins besitzen, die aber um so schwächer hervortreten, je mehr Wasserstoffatome ersetzt

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **53**, 1.

werden. Die Fähigkeit des Anilins, sich mit einer Säure zu verbinden, müßte auf einer eigentümlichen Ordnungsweise seiner Bestandteile beruhen, und diese Fähigkeit wird bei Eintritt von einem oder zwei Atomen Halogen nicht aufgehoben, sondern nur geschwächt. Die Halogene nehmen ihren ursprünglichen elektrochemischen Charakter mit hinein, und dieser Charakter drückt sich der Verbindung in dem Verhältnisse mehr auf, als sich die Anzahl der durch Halogen vertretenen Wasserstoffäquivalente vermehrt, aber die Ordnungsweise der Bestandteile des Anilins wird hierdurch nicht gestört. „In dem Tribromanilin haben sich die elektronegativen Eigenschaften der eingetretenen Bromäquivalente mit dem elektropositiven Charakter, welcher dem ursprünglichen Systeme angehörte, ins Gleichgewicht gesetzt.“ Liebig macht folgende kurze Bemerkung: „Der Verfasser scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, daß der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie dies die elektrochemische Theorie voraussetzt, durch die Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich durch ihre Lagerungsweise bedingt ist.“

Die Untersuchungen Hofmanns veranlaßten Laurent, das Verhalten natürlicher Basen zu den Halogenen zu prüfen. Er stellte Chlor- und Bromcinchonin dar. Er meint, daß seine Gegner in bezug auf „seine“ Substitutionstheorie jetzt verstummt sein müssen.

Berzelius fuhr inzwischen damit fort, die neuen Tatsachen in Übereinstimmung mit der elektrochemischen Anschauungsweise zu bringen. Nach der obenerwähnten Beobachtung Melsens betreffs der Rückbildung von Essigsäure aus Chloressigsäure konnte die gleichartige Zusammensetzung dieser Verbindungen kaum mehr in Frage gestellt werden, und Berzelius wurde zu einem Zugeständnis gezwungen. Er sagt: „Wenn wir uns die Zersetzung der Essigsäure durch Chlor zu Chlorkohlenoxalsäure ins Gedächtnis zurückrufen, so bietet sich eine andere Ansicht über die Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling C_2H_6 ist, wie der Paarling in der Chlorkohlensäure C_2Cl_6 ist; demzufolge würde die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings C_2H_6 in C_2Cl_6 bestehen.“ Er gab also der Essigsäure die Formel $C_2H_6 + C_2O_3$ (+ aq.) und der Chloressigsäure die Formel $C_2Cl_6 + C_2O_3$ (+ aq.). In ähnlicher Weise faßte er andere der Substitution fähige Verbindungen auf. Alle enthalten einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Paar-

ling, und nur in diesem kann Wasserstoff durch Chlor usw. ersetzt werden. Damit war anerkannt, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff in organischen Verbindungen eintreten kann, und das Tatsächliche der Substitution von Berzelius also zugegeben.

Zu dieser Konzession war Berzelius offenbar auch durch die theoretisch wichtigen Untersuchungen Kolbes[1]) über die von ihm Chlorkohlenunterschwefelsäure genannte Verbindung (Trichlormethylsulfonsäure) veranlaßt worden (1845). Dieser aus den anorganischen Elementen gewonnene Körper wurde von Kolbe als $C_2Cl_6 . S_2O_5$ bezeichnet. Durch sukzessive Reduktion derselben mittels des elektrischen Stromes erhielt er „Chlorformylunterschwefelsäure“, $C_2H_2Cl_4 . S_2O_5$ (Dichlormethylsulfonsäure), „Chlorelaylunterschwefelsäure“, $C_2H_4Cl_2 . S_2O_5$ (Chlormethylsulfonsäure) und als Endprodukt „Methylunterschwefelsäure“, $C_2H_6 . S_2O_5$ (Methylsulfonsäure). Es fand also hier stufenweise eine Rücksubstitution des Chlors durch Wasserstoff statt. Die Reaktion gewann an Interesse, da hier aus einer „unorganischen“ Verbindung eine Methylverbindung, also eine organische, entstand. Kolbe wies auf die auffallende Analogie zwischen der Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure) und Essigsäure einerseits und der Chlorkohlen- und Methylunterschwefelsäure anderseits hin. Es konnte ihm nicht entgehen, daß diese neuen Tatsachen die Substitutionstheorie „auf den ersten Anblick mit neuen Beweisgründen kräftig zu unterstützen scheinen“. Aber als einfachste Erklärung derselben findet er, daß verschiedene, wahrscheinlich isomorphe Verbindungen als Paarlinge einer und derselben Säure einander vertreten können, ohne daß die sauren Eigenschaften des gepaarten Körpers eine wesentliche Veränderung erleiden. Solche isomorphe Verbindungen sind vielleicht, meint er, Kohlensuperchlorür (C_2Cl_6), Formylsuperchlorür ($C_2H_2Cl_4$), Elaylsuperchlorür ($C_2H_4Cl_2$) und Methyl (C_2H_6). Für Berzelius waren die Versuche und Erklärungen Kolbes sehr willkommen und er machte auf ihren großen theoretischen Wert aufmerksam. „Der Einfluß des elektrischen Stromes“, heißt es in einer seiner Abhandlungen (1846), „bietet eine Möglichkeit dar, Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen, und in diesem Falle bildet sich aus Wasserstoff und Kohle ein Radikal, worin der Wasserstoff wohl dieselbe Stelle wie das Chlor einnehmen, aber nicht dieselbe Rolle wie dieses spielen kann. Dies Resultat von Kolbes Versuchen vollendet die Widerlegung der metaleptischen Ansichten

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **54**, 145.

und das Phantasiespiel mit chemischen Typen." Die Stelle des Wasserstoffs ist also für Chlor zugänglich, die Rolle desselben kann es aber nicht übernehmen.

Es wurde oben von gepaarten Verbindungen und Paarlingen gesprochen, und darüber muß noch einiges gesagt werden. Die Benennung stammte nicht von Berzelius, sondern von Gerhardt, welcher in einer Abhandlung (1839) auf eine Körperklasse aufmerksam gemacht hatte, die sowohl von den „binär zusammengesetzten Körpern" (Salzen) als von den durch Substitution gebildeten unterschieden werden müßte. Hierher gehören die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene organische Verbindungen entstehen (Sulfosäuren, Nitroverbindungen), und in denen die Eigenschaften der betreffenden Säuren nicht mehr erscheinen, also z. B. die Schwefelsäure nicht mehr durch Baryt fällbar ist, weiter die zusammengesetzten Äther, die Amide usw. Nach Gerhardt waren diese Verbindungen durch „accouplement" gebildet. Die mit der Säure verbundene Substanz nannte er „la copule".

Berzelius hatte in seinem Jahresbericht Gerhardts Abhandlung ironisch als eine reife Frucht der Substitutionstheorie abgefertigt. Selbst hatte er aber ein Jahr früher auf ungefähr gleichartige Verbindungen aufmerksam gemacht, bei denen das saure Oxyd eines einfachen und zusammengesetzten Radikals mit einer anderen Substanz vereinigt sei, ohne dabei sein Vermögen, sich mit Basen zu vereinigen, zu verlieren. Er betrachtete sie als binär zusammengesetzt aus einem sauren Oxyde und einem indifferenten Körper, z. B. die Naphtalinschwefelsäure aus Naphtalin und Schwefelsäure (SO_3), das Chlorbenzoyl aus Benzoesäure und Benzoylsuperchlorid, $2\,C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}Cl_6$, und zu dieser Klasse von Verbindungen zählte er (1839), wie schon erwähnt, auch die Chloressigsäure, die er als eine Verbindung von Oxalsäure mit Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_6 + C_2O_3$, betrachtete.

Beim Besprechen der platinhaltigen Salzbasen von Gros und Reiset hat Berzelius die Ansicht entwickelt, daß hier Verbindungen vorliegen, „in welchen Ammoniak als Basis verbunden ist mit einem anderen Körper, ohne daß seine basischen Eigenschaften durch diese Verbindung aufgehoben werden, und welches bei der Vereinigung mit Säuren mit dem Salze verbunden bleibt". Ähnlich müssen auch die organischen Salzbasen Verbindungen von Ammoniak mit einem anderen Körper sein. Für diese zusammengesetzten Basen hat Berzelius die obengenannte Gerhardtsche

Benennung angewandt und dieselben als „gepaarte Verbindungen“ bezeichnet. Diese Betrachtungsweise übertrug er auch auf die erwähnten Säuren. „Eine gepaarte Säure ist also“, sagt er, „eine Säure, die sich mit einem anderen Körper verbindet, der sich von der Säure nicht abscheidet, wenn man sie mit einer Basis sättigt, der aber auch nicht zur Vergrößerung oder Verminderung der Sättigungskapazität derselben beiträgt.“ Als solche führt er die Naphtalinschwefelsäure, Indigschwefelsäure und Pikrinsalpetersäure an. Als er später gezwungen war, die Ähnlichkeit in der Zusammensetzung der Essigsäure und Chloressigsäure anzuerkennen, gab er der ersteren die Formel $C_2H_6 + C_2O_3$, und nun bezeichnete er auch diese Säuren als „gepaarte Oxalsäuren“. Den Körper, der in dieser Weise mit einer Säure oder Basis unabscheidbar verbunden ist, nannte er „Paarling“ [1]). Indigo ist somit der Paarling der Indigschwefelsäure, der Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, und der Kohlenwasserstoff, C_2H_6, die Paarlinge in der Chloressigsäure und der Essigsäure. Für die Haupteigenschaften der Verbindungen waren nur die Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure) bzw. die Base (Ammoniak), nicht die Paarlinge, von Belang. Der Paarling war in einer innigeren, nicht näher bekannten Weise mit der Säure oder Base verbunden und folgte dieser in allen ihren Verbindungen als passiver Begleiter. Die schon erwähnten Untersuchungen von Kolbe über die „gepaarten Unterschwefelsäuren“ lieferten ihm einen neuen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise.

Als Hofmann seine obenerwähnte Untersuchung veröffentlichte, äußerte sich Berzelius darüber folgenderweise: „Diese Arbeit ist von besonderem Interesse. Sie ist ganz im Geiste der Metalepsie ausgeführt und hat dabei wegen des Chlors als Bestandteil einer Salzbasis eine scheinbare theoretische Wichtigkeit bekommen. Daß unter solchen Ansichten der Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff nicht die basische Eigenschaft aufhebt, muß notwendig Aufmerksamkeit erregen und die von Dumas aufgestellte Ansicht unterstützen, daß die Grundstoffe nicht infolge ihrer elektrochemischen Eigenschaften wirken, sondern infolge der Art, wie sie in der Verbindung gestellt sind.“ Aus der Salzbildung dieser Basen findet Berzelius unzweifelhaft, daß

[1]) Berzelius hatte die Gerhardtschen Benennungen mit den schwedischen Worten „kopplad“ (gekuppelt) und „koppling“ wiedergegeben, konnte aber selbst nicht passende deutsche Ausdrücke finden und bat in dieser Hinsicht Wöhler um Rat. Die Bezeichnungen gepaarte Verbindungen und Paarling rühren wohl entweder von Wöhler oder dem Übersetzer des Artikels (Wiggers) her.

Ammoniak in diesen Basen das Basische ist und, wenn man einmal dies anerkennt, „muß es in betreff der basischen Beschaffenheit ziemlich gleichgültig sein, ob das Ammoniak gepaart ist z. B. mit einem Radikal $C_{12}H_8$, wie im Anilin, oder mit dem Chlorür von einem anderen Radikal, z. B. mit $C_{12}H_6Cl_2$, wie im Chloranilin, denn es ist immer das Ammoniak, welches das Basische ausmacht“. Was Berzelius früher widersinnig erschien, war jetzt „unerwartet klar, einfach und leichtfaßlich“. Er glaubte ein neues Licht in die Streitfragen gebracht zu haben und sagte den Fall der „Metalepsie“ voraus.

„Soweit wir aus der jetzt gemachten Erfahrung schließen können,“ schreibt er in seinem Jahresbericht, „ist es der Paarling, welcher zuerst ausgewechselt wird, wodurch er, wenn er ein zusammengesetztes Radikal war, in ein Chlorür von einem anderen, weniger wasserstoffhaltigen verwandelt wird, und dies geschieht stufenweise, so daß für jedes Äquivalent Wasserstoff, welches ausgewechselt wird, das Chlorid von einem neuen Radikal entsteht, bis zuletzt nur noch eine Verbindung von Kohlenstoff und Chlor übrig ist. Aber die neue Verbindung verliert dabei nicht ihren Platz als Paarling, sondern sie erhält sich darin. War der Paarling ein Oxyd, so entstehen je nach dem ungleichen Auswechseln ungleich zusammengesetzte Oxydchloride, welche ebenfalls ihren Platz behalten. Bei allem diesem bleibt das wirksame Oxyd, die eigentliche Säure, unverändert, es behält sein Vereinigungsstreben zu Basen und bildet Salze damit von einer allgemeinen Ähnlichkeit, aber mit bestimmten Verschiedenheiten in gewissen Verhältnissen, bedingt durch die stattgefundenen Veränderungen in der Zusammensetzung des Paarlings. Das Substitutionsphänomen hat eine Reihe von gepaarten Säuren hervorgebracht, in welchen die Säure dieselbe, aber der Paarling verschieden ist. Davon entstand der Begriff der chemischen Typen, als Dumas die Trichlorkohlenoxalsäure entdeckt und diese so zusammengesetzt gefunden hatte, daß sie als Essigsäure betrachtet werden konnte, worin der Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ausgewechselt worden wäre, welche darin dieselbe Rolle spielten wie der Wasserstoff. In Dumas' Ausdruck dabei liegt viele Richtigkeit, denn der Paarling C_2H_6 hatte sich in C_2Cl_6 verwandelt, aber dieser hatte keinen Teil an den Eigenschaften der Säure, welche die neue Verbindung besitzt, und der ganze Irrtum in diesem nun fallenden Lehrgebäude gründet sich auf den über den sauren Körper darin. — Nachdem nun der Fehler in dem Grund für

diese theoretische Ansicht offen am Tage liegt, darf man wohl erwarten, daß das auf eine unrichtige Base Gegründete mit den Gründen dafür fallen wird.“ Und er fügt hinzu: „In dem Substitutionsphänomen liegt allerdings noch viel, was sich auf diese Weise noch nicht genügend einsehen läßt, aber hüten wir uns vor erdichteten Erklärungen und überlassen wir es einer klareren Einsicht durch eine erweiterte Erfahrung.“

Die Paarlinge hatten also für Berzelius die Schwierigkeiten gelöst oder wenigstens den Schein gerettet. Die Substitutionserscheinungen wurden von ihm als richtig anerkannt, wenn auch von „ihren unechten Sprößlingen, Metalepsie und chemischen Typen, befreit“. Aus Freude über die Paarlinge hatte er und seine Anhänger vergessen, daß man eigentlich die Idee der Substitution bekämpfen wollte. Man fuhr zwar noch fort, gegen die Theorie selbst oder die Metalepsi, wie man sie jetzt mit Vorliebe nannte, zu streiten, hatte sie aber ihrem Inhalt nach angenommen und gab sogar in den Formeln der früher als unmöglich gehaltenen Tatsache Ausdruck, daß Chlor usw. an die Stelle trete, welche der Wasserstoff vorher eingenommen. Und ohne es zu merken, hatte Berzelius den Begriff des chemischen Typus, wenn auch in binärer Form, aufgenommen.

In den folgenden Jahren war Berzelius bestrebt, die Paarlingsansichten, die er anfangs auf eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Körpern anwandte, auf möglichst viele Verbindungen auszudehnen, nicht nur auf solche, welche die Rolle von Säuren oder Basen spielen, sondern auch auf völlig neutrale Verbindungen. Seine letzte größere theoretische Abhandlung[1]), „Ansichten in betreff der organischen Zusammensetzung“, hatte eben den Zweck, die Gründe und Vorteile dieser Anschauungsweise gegenüber den metaleptischen Ansichten klarzulegen. Er tat es, indem er die zwei Fragen: „Welche Ansichten von der rationellen organischen Zusammensetzung können als übereinstimmend mit den Verbindungsgesetzen der unorganischen Natur angesehen werden?“ und „In welchem Verhältnis stehen die Substitutionsphänomene zu diesen Ansichten?“ zu beantworten suchte. Neue Gesichtspunkte brachte die Abhandlung in bezug auf die gepaarten Verbindungen nicht, sondern die früher ausgesprochenen wurden durch neue Beispiele klargelegt und verallgemeinert. Bei den Anhängern der Metalepsie hatte er keine Hoffnung, Gehör zu finden. „Sie fassen ihre Theorie mit voller Überzeugung von deren

[1]) Pogg. Ann. (III) 8, 161.

Unfehlbarkeit auf, und gegen blinden Glauben läßt sich mit Grund und Beweis wenig ausrichten.“ Aber die noch Unschlüssigen hoffte er überzeugen zu können. Seine Hoffnung, in dieser Aufteilung der organischen Verbindungen in einen für den Charakter wesentlichen oder chemisch wirksamen und einen unwesentlichen Teil (der Paarling), welcher kein Vereinigungsbestreben besitzt, ein Mittel gefunden zu haben, die elektrochemische Theorie gegen die Anstürme der Substitutions- und Typenlehre zu retten, wurden nicht erfüllt. Seine Versuche, für die neuen Tatsachen Erklärungsmöglichkeiten in der Vorratskammer der elektrochemischen Theorie zu finden, wurden immer gekünstelter und seine diesbezüglichen Formeln immer verwickelter, da er, um seine Ansichten aufrecht zu halten, fortwährend neue und bedenkliche Paarlinge zu erfinden hatte.

Durch diese Bestrebungen von Berzelius wurde die Radikaltheorie, von der man ausgegangen war, in einen Zustand der Auflösung gebracht, und seine Anhänger hatten, wie Kekulé sagt, „nach seinem Tode nicht geringe Mühe, aus den Paarlingen wieder Radikale zusammenzulesen“. So entstanden auch die Ansichten Kolbes über die gepaarten Radikale (1848), welche später in der Entwickelungsgeschichte der organischen Chemie eine gewisse Rolle spielten. Diese Ansichten standen zwar nicht mehr der Substitutionstheorie feindlich gegenüber, wohl aber der aus derselben hervorgegangenen unitaren Anschauungsweise, wie sie in der Gerhardtschen Typentheorie Ausdruck fand.

Seiner elektrochemischen Theorie aber mit ihren Folgen blieb Berzelius treu, und sein Widerwillen gegen die neue Richtung, die derselben drohte, nahm nicht ab. Auf ihn könnten gewissermaßen seine eigenen Worte hinsichtlich der Ursachen zu dem Widerstand der Phlogistiker gegen die Verbrennungserklärung Lavoisiers bezogen werden: „Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Überzeugung von ihrer Richtigkeit; sie verbirgt die schwächeren Teile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen.“

Dies war Berzelius' Stellung zu Anfang der vierziger Jahre. Er sah sich mit Wehmut — nicht ohne Bitterkeit gemischt — unverstanden, und fühlte, daß man ihn, der doch die größte Autorität seiner Wissenschaft gewesen, bald nicht mehr brauchen würde, vor allem in der organischen Chemie nicht, wo er sich doch erfolgreich bemüht hatte, Ordnung zu schaffen. In einem Brief an

Wöhler schreibt er (1846), anläßlich der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie: „Es ist wirklich Zeit, daß wir, jeder an seinem Platz, die Aufmerksamkeit auf den gräßlichen Wirrwarr lenken, den Dumas mit seinen Typen, seiner Metalepsie in die Wissenschaft gebracht hat, und den Laurent und Gerhardt bis zur Verrücktheit betrieben haben. Wenn ich eine Abhandlung zu lesen bekomme, worin so etwas in Frage kommt, finde ich die metaleptischen Ansichten verwendet und so angenommen, als wären sie nie bestritten worden und als könnte ihre Unrichtigkeit nicht einmal in Frage gestellt werden. Es ist, als hätte kein Mensch gelesen, was ich alles seit 1839 in den Jahresberichten dagegen gepredigt habe. — Mir ist das Schicksal der Kassandra zuteil geworden." Er hofft doch noch immer, daß ein gesünderer Instinkt erwachen wird, und glaubt „ein köstliches Wasser auf seine Mühle" erhalten zu haben, als Malaguti, „der untergeordnete Diener Dumas'", bei näherer Untersuchung der Zersetzung des Perchloräthers zu dem Schluß gekommen war, daß er eine andere Konstitution als der Äther habe. Und noch im Jahre 1847 äußerte er anläßlich eines Briefes von Cahours: „Die Typentheorie muß also ihrem Falle recht nahe sein. Ich antworte ihm heute und lenke seine Aufmerksamkeit auf das, was an deren Stelle gesetzt werden muß."

In der letzten (fünften) Auflage seines Lehrbuches (1847) äußert sich Berzelius, nachdem er einen recht ausführlichen Bericht über Dumas' Lehren erstattet hat:

„Ich halte es für überflüssig, noch mehr Einzelheiten von diesen vollkommen willkürlichen Ansichten darzustellen, besonders da ich überzeugt bin, daß sie sehr bald vernünftigeren und auf Gründe gebauten Ansichten von der organischen Zusammensetzung Platz machen werden, indem man sich lieber mit rein empirischen Zusammensetzungsformeln begnügen wird, als solche rein erdichtete rationelle zu wählen, und dieser Übergang zu dem Besseren kann nicht mehr entfernt sein." Eine Entwickelung „zum Besseren" fand wohl statt, aber nicht in dem Sinne, wie Berzelius gedacht und gehofft.

Es wäre ungerecht, wenn man in Berzelius' Unwillen gegen die neuen Strömungen nur ein eigensinniges, persönliches und ehrgeiziges Festhalten an den Lehren, die er umfaßt und ausgebildet hatte, sehen wollte. Er sah wohl ein, daß diese Lehren in ihrer damaligen Gestalt nicht genügend waren, um Klarheit in die verwickelten Zusammensetzungsverhältnisse der organischen

Verbindungen zu bringen. Er glaubte aber, daß man zu einer größeren Klarheit nur auf dem Wege der allmählichen ruhigen Entwickelung kommen könnte, aber nicht, wenn man den Leitfaden verlassen würde, dem man mit Erfolg gefolgt war, und nach neuen ungeprüften Prinzipien tastend suchte. Dadurch würde man nur das Erreichen des Zieles aufs Spiel setzen oder erschweren. Folgender Ausspruch von ihm anläßlich der Äußerung Liebigs, daß neue Prinzipien in der organischen Chemie nötig wären, ist in dieser Hinsicht charakteristisch (1840): „Diese Methode in der Morgendämmerung unserer Bestrebungen, neue und unbekannte Prinzipien zur Leitung unseres Urteils aufzusuchen, wird für uns, soweit ich es einsehen kann, das größte Hindernis, zu dem Rechten geführt werden zu können. Seitdem es zugegeben worden ist, daß in den leichter einzusehenden Zusammensetzungseinzelheiten der organischen Natur die unorganischen Zusammensetzungsverhältnisse sich beibehalten und von denselben Naturgesetzen bestimmt zeigen, wie in der unorganischen Natur, haben wir da einen sicheren Leitfaden. Er geht, es ist wahr, in ein Gewirre, das nur schwierig entwirrbar zu sein scheint, aber der Leitfaden verläßt uns nicht, wenn wir ihn nicht freiwillig verlieren; und tun wir dies, so bleibt die Verwickelung unentwirrt. Wir müssen konsequent zuwege gehen, uns in der Forschung auf bekannte Naturgesetze und auf ausgemittelte Verhältnisse stützen, niemals ganz nach neuen Prinzipien oder Erklärungsweisen haschen; sie führen uns zu solchen wie die Substitutionstheorie, mit ihren chemischen Typen und mit der relativen Stelle der Elemente, als Bedingung ihrer chemischen Rolle usw., zu Ideen, die keine gründliche Prüfung bestehen.“

Berzelius hat zwar in diesem Streit verloren, und er mußte besiegt werden; die Verteidigung der älteren Anschauungsweise übte aber einen wohltuenden, mäßigenden Einfluß auf eine Richtung aus, die zur Selbstüberschätzung und zur Geringschätzung des Alten neigte. „Sollen wir heute“, sagt Wurtz (1869), „zwanzig Jahre nach Berzelius' Tode, um seines Andenken willen die Kämpfe beklagen, die seine letzten Jahre beunruhigt haben, und aus denen er nicht als Sieger hervorgegangen ist? Keineswegs. Dieser große Streit hat seine Früchte getragen, und Berzelius' heftiger Widerspruch hat heilsamer gewirkt, als Stillschweigen und Ruhe zu wirken vermocht hätten. So hat er als mächtiger Gegner selbst durch seine Irrtümer der Wissenschaft gedient, die er durch seine Entdeckungen so reichlich ausgestaltet hatte.“

VII.

Liebigs Theorie der mehrbasischen Säuren. Die Bestrebungen Gerhardts und Laurents. Das unitarische System. Homologie. (1839—1848.)

„Durch die Nacht führt unser Weg zum Lichte.“ Liebig.

Wir sind in dem Vorhergehenden dem Streite über die Substitutionserscheinungen und der auf diesen gegründeten Lehre von den chemischen Typen bis zum Jahre 1845 gefolgt, wo er als beendigt betrachtet werden kann. Der Streit hatte mehr als zehn Jahre gedauert, und so unfruchtbar er oft zu sein schien, wurde er doch von eingreifender Bedeutung für die Entwickelung der organischen Chemie. Die auf die elektrochemischen Gegensätze gegründete dualistische Auffassung mußte einer unitarischeren Betrachtungsweise von der Zusammensetzung der organischen Verbindungen weichen. Die Verbindungen, auch die, welche mehr als zwei Elemente enthalten, wurden als ein Ganzes betrachtet, und man war nicht mehr gezwungen, in ihnen Bestandteile anzunehmen, von welchen jeder eine geschlossene Atomgruppe bildet. Dazu hatten aber auch andere Untersuchungen als diejenigen mitgewirkt, welche sich auf die Substitutionserscheinungen bezogen. Zunächst haben wir in dieser Hinsicht Liebigs Arbeit über die mehrbasischen Säuren zu beachten, weshalb wir uns um einige Jahre zurückversetzen müssen.

Grahams Untersuchungen über die Phosphorsäure (1833) hatten nicht nur die Beziehung zwischen den verschiedenen Modifikationen derselben klargelegt, sondern auch den Begriff der verschiedenen Basizität der Säuren eingeführt. Der Gedanke, daß ein Atom (Molekül) verschiedener Säuren verschiedene Menge Basis zur Neutralisation braucht, war vorher beinahe ganz fremd. Liebig[1]) fand bei der Untersuchung der Salze einer Anzahl organischer Säuren, daß die Verhältnisse hier denen bei der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **26**, 143.

Phosphorsäure analog waren. Die Citronensäure mußte als eine dreibasische, die Weinsäure als eine zweibasische Säure betrachtet werden, nicht nur weil sie neutrale Salze und zwei bzw. ein saures Salz bilden — die sauren Salze sah man vorher als Verbindungen von neutralem Salz mit freier Säure an —, sondern weil sie gemischte Salze geben, die aus der Säure mit verschiedenen Basen entstanden sind, wie z. B. weinsaures Kalium-Natriumoxyd. Dies war nach Liebig ein entscheidendes Merkmal der mehrbasischen Säuren. Die Weinsäure war als einbasisch betrachtet worden, gerade wie die Essigsäure, aber auf Grund des angeführten Kriteriums wäre sie zweibasisch und ihre Formel müßte verdoppelt werden. Die Säure und ihre Salze wären also (nach der dualistischen Betrachtungsweise) durch folgende Formeln auszudrücken:

Weinsäure	$C_8H_8O_{10}$, $2\,H_2O$,
Saures weinsaures Kali . . .	$C_8H_8O_{10}$, K_2O, H_2O,
Neutrales weinsaures Kali . .	$C_8H_8O_{10}$, $2\,K_2O$,
Seignettsalz	$C_8H_8O_{10}$, $Na_2O \cdot K_2O$.

Nachdem er einzelne Säuren (Cyanursäure, Citronensäure, Mekonsäure u. a.) besprochen und die Zusammensetzung ihrer Salze diskutiert hat, hebt Liebig hervor, daß unsere gewöhnlichen Ansichten nicht ausreichen, um die Erscheinungen bei diesen Säuren zu erklären, und fährt fort:

„Neben der Ansicht über die Konstitution der Salze, welche in diesem Augenblicke die herrschende ist, besteht noch eine andere, welche Herr Davy für die Chlor- und Jodsäure aufgestellt, und welche Herr Dulong auf die Verbindungen der Oxalsäure anzuwenden versucht hat. Ich wage kaum zu gestehen, daß ich seit Jahren schon mir Mühe gegeben habe, Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung miteinander bringt, insofern sie die Schranke niederreißt, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloidsalze gezogen worden ist.“ Nach dieser Anschauungsweise wäre das Schwefelsäurehydrat nicht eine Verbindung zwischen der wasserfreien Säure und Wasser, und die neutralen Salze nicht Verbindungen zwischen der wasserfreien Säure und Metalloxyd (SO_3, H_2O, bzw. SO_3, K_2O), sondern Wasserstoff- bzw. Metallverbindungen (SO_4, H_2, bzw. SO_4, K_2). „Gleich beim ersten Anblick“, sagt Liebig, „besitzt diese Formel etwas Unnatürliches. Das Kalium zeichnet sich durch eine so eminente

Neigung aus, sich mit Sauerstoff zu verbinden, daß man es nicht über sich gewinnen kann, es sich in dieser Form in dem schwefelsauren Kali zu denken. Hieran ist weiter nichts als die Gewohnheit schuld, die uns unbewußt verführt, die Eigenschaften eines Körpers zu übertragen in die Verbindung, die er eingegangen ist."

Liebig entwickelt nun weiter, wie die Annahme von Säure und Wasser in dem Hydrat, von Säure und Metalloxyd als Bestandteile der Salze der Sauerstoffsäuren nur auf Übereinkommen, nicht auf irgend welchen erwiesenen Tatsachen beruht. Das Resultat der Einwirkung einer Säure auf eine Basis ist ein Salz und Wasser. Wenn sich Kalk mit Schwefelsäure oder Salzsäure verbindet, scheiden sich in beiden Fällen gleiche Mengen Wasser ab. Man meint aber, daß in dem einen Falle fertig gebildetes Wasser aus der Schwefelsäure (SO_3, H_2O) sich abscheide, während man in dem anderen Falle annimmt, daß das Wasser aus dem Wasserstoff der Säure (HCl) und dem Sauerstoff des Kalkes gebildet werde. Man erklärt also ein und dieselbe Tatsache durch zwei Ansichten. Bei den Sauerstoffsäuren folgt man der Ansicht von Lavoisier, bei den Wasserstoffsäuren derjenigen von Davy. Die letztere scheint jedoch natürlicher auch bei den Sauerstoffsäuren des Chlors. Liebig findet, daß auch bei vielen organischen Säuren die herrschende Ansicht nicht den geringsten Aufschluß über ihre Bildungsweise und ihr Verhalten geben kann. Sie enthalten kein Wasser, sondern sind als Wasserstoffsäuren anzusehen. In bezug auf die anorganischen Säuren, sagt er, verwirft man diese Auffassung, weil sie eine Menge hypothetischer, nicht darstellbarer Radikale voraussetzt. „Dieser Einwurf bedeutet wenig in der organischen Chemie; alle organischen Säuren (die sogenannten wasserfreien Säuren) sind bis auf zwei oder drei Ausnahmen ebenso hypothetische Körper, ebenso unbekannt, wie die Radikale, zu denen Davys Ansicht führt. Wasserfreie Oxalsäure, Essigsäure usw. sind nur Vorstellungen; die sogenannten wasserfreien organischen Säuren haben ihre Sättigungskapazität verloren." Die Salzbildungsfähigkeit, das Sättigungsvermögen, hängt also mit der Hydratform der Säure — oder, wie man sagte, mit ihrem Wassergehalt — zusammen. Viele organische Säuren enthalten im getrockneten Hydratzustande kein Wasser, wie aus ihrem Verhalten zu schließen ist. Sie müssen deswegen als Wasserstoffsäuren betrachtet werden. Dann ist es auch verständlich, daß Elemente des Radikals der Säure weggenommen oder neue hinzugefügt werden können, ohne daß das Sättigungsvermögen hiervon

beeinflußt wird. Ihre Salze entstehen alle durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metalle, und ihre Basizität ist von der Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome (Doppelatome) abhängig. Dies waren die Ansichten, die Liebig in seiner Theorie der mehrbasischen Säuren geltend machte.

Diese Anschauungsweise war zwar keine rein unitarische, aber die Zweiteilung (Radikal und Wasserstoff bzw. Metall) war nicht im Sinne der elektrochemischen Vorstellungen, und sie mußte entschiedene Mißbilligung von Berzelius' Seite finden. Im Vorgefühl davon schrieb ihm Liebig: „Ich habe mich in ein ganz verrücktes Feld hineingegrübelt und bitte bei den Mitteilungen meiner Ansichten um Nachsicht und um eine schonende Kritik.“ Die Antwort war ruhig, aber bestimmt abweisend. Was diese Theorie sagt, „kann nicht die wahre Erklärung sein“ indem sie voraussetzt, „was in der Natur nicht stattfindet“. In einem an Pelouze gerichteten, in der französischen Akademie vorgelesenen Briefe unterzog Berzelius die Arbeit einer scharfen Kritik, in welcher er sich hauptsächlich gegen Dumas wendete. Die erste Veröffentlichung über die mehrbasischen Säuren ist nämlich in einem gemeinschaftlichen Artikel von Liebig und Dumas zu finden, obgleich die Ideen von Liebig herrührten. „Ihr Angriff auf Dumas“, schrieb Liebig an Berzelius, „war mir leid, weil Sie mich damit angriffen, mich, in einer Ansicht, die nicht von Dumas herrührt, in die er nur mit Schwierigkeit einging, es ist dies nämlich die von den Wasserstoffsäuren.“

Es entspann sich ein Kampf zwischen Berzelius einerseits und Liebig und Dumas andererseits, in den sich auch Pelouze hineinmischte (er beanspruchte für sich die Priorität der neuen Theorie) und in den auch Untersuchungen von Peligot und von Payen hineingezogen wurden. Die sachlichen Meinungsdivergenzen bezogen sich wesentlich auf die Zusammensetzung der citronensauren und weinsauren Salze und auf den Umstand, daß die neutralen Zitrate bei höherer Temperatur Wasser verlieren. Die genannten Arbeiten von Peligot und Payen sprachen zugunsten der Liebigschen Auffassung über die Zusammensetzung der Citronensäure und der Weinsäure. Wir wollen auf diese Streitigkeiten hier nicht eingehen. Was die Erklärung der Tatsachen durch die Wasserstoffsäuretheorie betrifft, äußerte Berzelius in seinem Jahresbericht (1839):

„Im Verlauf unserer Forschungen zeigen sich bisweilen Erscheinungen, die von den gewöhnlichen Verhältnissen so verschieden

sind, daß wir sie nicht erwarten und nicht erklären können. Die Wissenschaft geht ihren Gang vorwärts, es zeigen sich mehrere analoge Tatsachen, und eine derselben liefert den Schlüssel zum Rätsel. Versucht man dies zu lösen, bevor der Schlüssel gefunden ist, so bekommt man nicht befriedigende Theorien, und wenn sich der richtige findet, so wird er gewöhnlich als solcher von allen erkannt; es liegt dann klar vor aller Augen, daß er der richtige ist. Ich habe wiederholt die Meinung geäußert, es liege mehr wahrer wissenschaftlicher Geist darin, bestimmt einzusehen, daß eine Tatsache nicht genügend erklärt werden kann, als darin, mit dem Ausdruck von Überzeugung eine Erklärung zu geben, die sich auf etwas gründet, was vielleicht wahrscheinlich sein kann. Es ist eine alte Regel, daß man sich in acht nehmen müsse, ein lex in casu zu machen. — Die hier angeführte Theorie gehört meiner Meinung nach zu denen, welchen man sogleich ansieht, daß sie nicht die richtige ist, auch in dem Falle, wo man sich über die Natur der Erscheinungen keinen bestimmten Begriff machen kann.“ Über die Auffassung der Citronensäure als dreibasisch äußerte er: „Schon die Idee von einer Säure, deren Atom zur Sättigung dreier Atome Sauerstoffbasis bedarf, zeigt, daß man zugunsten der Theorie über einen der Grundsätze für alle unsere Bestimmungen von Atomgewichten weggleitet und von der in dem vorangegangenen Programm ausgesprochenen, wahren und richtigen Idee abweicht, daß für unsere Schlüsse die wohlbekannten Gesetze zugrunde zu legen seien, welche für die unorganischen Verbindungen gelten, und welche wir auch für alle Teile der Chemie geltend erkennen.“

Berzelius erklärt weiter, daß er weder eine Gesetzgebung für die organische Chemie, in der neue Gesetze die alten aufheben, noch Ausnahmen von befestigten Gesetzen anerkennen werde.

An Liebig schrieb er: „Ich habe die Auseinandersetzung Ihrer theoretischen Spekulationen mit vielem Interesse gelesen. — Sie haben ein künstliches Haufwerk aufgebaut, welches durch den ersten Windstoß heruntergeworfen wird. Dieses wird Ihnen eine wohlverdiente Strafe sein, daß sie die schöne einfache, sichere Theorie, die sie als Glaubensbekenntnis[1]) proklamiert haben, so flugs verließen.“ An Wöhler schrieb Liebig: „Berzelius schlummerte und wir haben gearbeitet. Die Zügel sind aus seiner Hand geglitten, er erwacht darüber.“ „Es ist betrübend zu

[1]) Bezieht sich auf die gemeinsame Proklamation von Liebig und Dumas.

sehen, wie ein belebendes Feuer nach und nach erlischt. Warum zieht er sich nicht zurück und überläßt die Arena denen, die noch etwas zu gewinnen haben?“

Der Streit setzte sich fort und führte zu keinem Ausgleich. Liebig blieb bei seinen Ansichten und Berzelius ließ sich nicht überzeugen, obgleich weitere durch Liebigs Arbeit angeregte Untersuchungen die Mehrbasizität bei organischen Säuren bestätigten, so die von Hagen über die Äpfelsäure. Der Annahme von mehrbasischen Säuren trat Berzelius nie bei.

Die Theorie der Wasserstoffsäuren verdrängte wohl vorläufig nicht die alte, festgewurzelte, dualistische Auffassung, bildete aber eine der Grundlagen für die spätere, rein unitarische Betrachtungsweise. Ihr Zusammenhang mit den späteren Ansichten der Typentheorie ist offenbar. Über ihre diesbezügliche Bedeutung äußerte Kekulé in seinem 20 Jahre später erschienenen Lehrbuche: Während der Dualismus die Salze derselben Säure oft durch ungleich große Formeln darstellte, suchte die Theorie der mehrbasischen Säuren nach vergleichbaren Mengen. Sie schrieb alle Salze, die sauren sowohl wie die neutralen, so, daß sie demselben Typus angehörten, wie die Säuren selbst. — Diese Theorie war nicht nur durch die zahlreichen durch sie veranlaßten Entdeckungen für die Wissenschaft fruchtbringend, sie trug auch wesentlich zur Entwickelung klarerer Ansichten bei. Ein großer Teil der jetzigen Anschauungsweise ist in der Tat nichts weiter als eine Ausdehnung und konsequente Durchführung der von der Theorie der mehrbasischen Säuren zuerst benutzten Betrachtungsweise.

Im Zusammenhang mit ihren reformatorischen Bestrebungen bezüglich der Vorstellungen über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen haben Gerhardt und Laurent diese Theorie weiter entwickelt. Als neue Kriterien für zwei- und mehrbasische Säuren stellten sie die Bildung von sauren Äthern (mit Alkoholen) und die Existenz von Amidsäuren auf, während die einbasischen Säuren nur einen (neutralen) Äther und ein Amid bilden.

In einem gewissen Zusammenhange mit Liebigs Arbeit über die mehrbasischen Säuren standen die Betrachtungen des damals noch jungen Gerhardt[1]) über gewisse komplexe organische Verbindungen (1839). Gerhardt war ein Schüler Liebigs, war aber auch stark von Dumas und Laurent beeinflußt. Die betreffende Abhandlung war die in anderem Zusammenhange schon

[1]) Ann. Chim. Phys. 72, 184; Journ. prakt. Chem. 27, 463.

erwähnte, durch welche er den Begriff der „gepaarten Verbindungen“ einführte. Wie Liebig, verneinte er die Präexistenz des Wassers in den meisten organischen Verbindungen (Säuren, Alkohole) und meinte, daß dieses erst beim Umsetzen mit anderen Stoffen entsteht. Dies ist z. B. der Fall bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe, bei der der Säuren auf Alkohole usw. Diesen Reaktionen analog verläuft die Einwirkung der Säurechloride auf Ammoniak. Es findet hier, seiner Auffassung nach, eine Vertretung von Wasserstoff durch einen zusammengesetzten Körper statt, aber dies ist keine direkte Substitution, sondern die Reaktion erfolgt in der Weise, daß ein Element (hier Wasserstoff) des einen Körpers sich mit einem Element des anderen (Sauerstoff, Chlor) verbindet. Das entstandene Produkt (Wasser, Chlorwassterstoff) tritt aus, während die von beiden Körpern übrig bleibenden Reste in Verbindung miteinander treten. Die Naphtalinsulfosäure wäre somit aus den Resten des Naphtalins und der Schwefelsäure, das Nitrobenzol aus den Resten des Benzols und der Salpetersäure, der Essigäther aus denen der Essigsäure und des Alkohols, das Benzoylamid aus denen des Benzoylchlorids und Ammoniaks zusammengesetzt. Diese Auffassung wurde später als die Theorie der Reste (Théorie des résidus) bezeichnet.

Die zusammengesetzten Äther könnten also nicht aus Äther abgeleitet werden, nicht Verbindungen zwischen Äther und wasserfreier Säure sein, wie man es früher gemeint hatte, sondern sie müßten, unter den Alkoholtypus gebracht, als Alkohol betrachtet werden, welcher den Rest einer Säure enthält. Dieselbe Betrachtungsweise könnte auf die Salze organischer Säuren und auf diese selbst angewendet werden — hier stimmten Gerhardts Ansichten mit denen Liebigs überein. Die Essigsäure kann nicht essigsaures Wasser sein, $C_4H_6O_3$, H_2O, sondern $C_4H_8O_4$, wo bei der Salzbildung ein Teil des Wasserstoffs sich mit dem Sauerstoff der Basis zum Wasser verbindet und von Metall ersetzt wird. Diese Reste sind nach Gerhardt nur imaginäre Gruppen, deren Existenz als solche in der Verbindung anzunehmen nicht nötig ist. Man findet aber leicht, daß sie überhaupt dieselben Gruppen sind, welche nach der Radikaltheorie als Radikale in den Verbindungen vorkommen, z. B. Äthyl, Benzoyl usw., obgleich sie hier einen ganz anderen Sinn erhielten. Die Theorie der Reste war deswegen einerseits geeignet, den Glauben an die Präexistenz der Radikale zu verdrängen, andererseits die Verschmelzung der Radikaltheorie mit der Typentheorie vorzubereiten.

Die bei den Säuren stattfindenden Paarungen mit anderen Körpern waren also keine Anlagerungen, keine Vereinigung zweier Verbindungen, wie sie von Berzelius aufgefaßt wurden, sondern die betreffenden Verbindungen entstanden durch Austreten von Wasser. Diese Umsetzungen waren, wie Gerhardt hervorhebt, mit einer Änderung der Sättigungskapazität der Säure verbunden. Er drückt dies durch folgenden Satz aus: „Die Basizität der kopulierten Verbindungen ist gleich der Summe der Basizitäten der sich paarenden Körper, weniger eins", d. h. sie wird durch die Gleichung: $B = (b + b') - 1$ ausgedrückt. Die Schwefelsäure ist nach Gerhardt zweibasisch, entgegengesetzt der allgemeinen Ansicht, der auch Liebig huldigte. Wenn sie sich z. B. mit Benzol paart, entsteht die einbasische Benzolsulfonsäure, während sich mit der einbasischen Benzoesäure die zweibasische Sulfobenzoesäure bildet. Alkohol und Schwefelsäure geben die einbasische Äthylschwefelsäure und diese mit einem weiteren Molekül Alkohol den neutralen Schwefelsäureäther. Dagegen besitzen die Salpersäure und Essigsäure usw. nicht die Fähigkeit, durch Paarung Säuren, sondern nur neutrale Körper zu bilden, weshalb sie als einbasisch anzusehen sind.

Nach ähnlichen Gesichtspunkten wurden auch die Amide betrachtet. Sie entstehen aus den Resten der Säuren und des Ammoniaks (nach Gerhardt NH, nicht NH_2), also Oxamid, $C_2H_2O_2 . (NH)_2$. Gerhardt sah voraus, daß ähnliche Verbindungen aus Säuren und Anilin, dessen Natur von Hofmann festgestellt war, existieren müßten, und stellte das Oxanilid, Formanilid und Benzanilid, sowie die den sauren Äthern entsprechenden Anilidosäuren dar. Die gewonnenen Resultate, sagt er, „renferment les preuves les plus directes en faveur de la loi des résidus, par laquelle j'ai formulé les phénomènes si variés et si frequents que présentent les substitutions par les composés".

Die Ideen Gerhardts, die auch den Anschauungen Laurents entsprachen, standen also in nahem Zusammenhang mit den theoretischen Auseinandersetzungen Liebigs über die Säuren. Die Theorie der Reste war, wie die Lehre von den Wasserstoffsäuren und die von den mehrbasischen Säuren, der Ausdruck einer Anschauungsweise, die sich als fruchtbar erwies, mehr und mehr an Boden gewann und die dualistischen Vorstellungen zurückdrängte.

Wie wir gesehen haben, war es der auf binärer Grundlage ruhenden Radikaltheorie, so wie sie in den dreißiger Jahren hervortrat und sich entwickelte, gelungen, bestimmte Vorstellungen

von der inneren Zusammensetzung der organischen Verbindungen und damit eine gewisse Klarheit zu schaffen. Die Lehren, welche begonnen hatten, die dualistische Betrachtungsweise zu verdrängen, nämlich die Substitutionslehre, die Typentheorie und andere unitarische Anschauungsweisen, hatten anfangs, hinsichtlich der Konstitution der organischen Stoffe, kaum irgend etwas an deren Stelle zu setzen. Das alte Gebäude wurde allmählich abgerissen, ohne daß die Projekte zu dem neuen fertig waren. Dieser Umstand ließ während des größeren Teiles der vierziger Jahre in der Tat ein gewisses Dunkel über die organische Chemie fallen. Berzelius sah darin eine eintretende Verwilderung und einen Vandalismus, den meisten anderen Chemikern war es eine Zeit, in der die Werte der Theorien bezweifelt wurden, wenigstens auf diesem Gebiete, und in der das Interesse für theoretische Fragen wesentlich gelähmt wurde. Mit den Worten: „Durch die Nacht führt unser Weg zum Lichte“ schließt Liebig seine Abhandlung über die mehrbasischen Säuren, und man kann wohl sagen, daß die Worte für diese ganze Periode innerhalb der organischen Chemie zutreffend sind.

Dumas hatte zwar hervorgehoben, daß, nach der Substitutionstheorie, die Lagerung (und nicht die Natur) der Atome für die Haupteigenschaften der Verbindungen in erster Linie maßgebend sind. Aber diese wirkliche Lagerung zu erforschen und sie in Formeln auszudrücken, schien eine fast unmögliche Aufgabe zu sein. Liebig äußerte schon im Jahre 1839 in seinen Bemerkungen zu Berzelius' Abhandlung über einige Tagesfragen in der organischen Chemie: „Die Formeln dürfen eigentlich, wenn sie nicht jeden Augenblick geändert werden sollen, keine theoretischen Ansichten ausdrücken.“ In einem Briefe von de la Rive, den Dumas veröffentlichte, findet sich folgende in dieser Hinsicht bezeichnende Äußerung: „Erlauben Sie mir zu fragen, ob nicht die Chemiker etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppieren. Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns anderen Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahl vornehmen? Sie (Dumas) gruppieren, um die elektrochemische Theorie anzugreifen, Ihre Formeln auf eine gewisse Weise; sogleich gruppiert Herr Berzelius, um diese Theorie zu verteidigen, auf eine andere Art. Wo ist das Naturgesetz?“

Dieses Gefühl des willkürlichen Verfahrens bei den Versuchen, der Konstitution der organischen Verbindungen durch Formeln Ausdruck zu geben, wozu nicht am wenigsten die gekünstelten angestrengten Bemühungen Berzelius', die neuen Tatsachen der elektrochemischen Tracht anzupassen, beitrugen, kam immer mehr auch bei ausübenden Chemikern zur Geltung. Dies finden wir bei Gerhardt, der mit den vierziger Jahren in die erste Reihe derjenigen eintritt, die die organische Chemie bearbeiten, und welcher sich später Laurent anschloß, und zwar auf eine Weise, durch die ihre Namen in der Geschichte unserer Wissenschaft sehr intim miteinander verbunden worden sind. „Die Fragen in betreff der Molekulargruppierung der Körper", sagt Gerhardt (1843), „sind ganz unzulänglich, denn der Geist wird niemals in das Innere der unermeßlich kleinen eindringen. Alle unsere Verfahrungsarten bei der Untersuchung lassen sich auf die Bestimmung gewisser numerischer Verhältnisse zwischen heterogenen Elementen reduzieren, und ehe man alle Gesetze kennt, nach denen die Verhältnisse bei der Verbindung oder bei der Zersetzung der Körper bestimmt werden, muß man auf theoretische Spekulationen Verzicht leisten, welche zu oft das Wahre den bloßen Spielen der Einbildungskraft opfern." Und später sprach er die Meinung aus, daß, da die chemischen Erscheinungen erst dann beginnen, wenn der Stoff sich verändert, d. h. zu sein aufhört, die chemischen Kennzeichen nur die Vergangenheit und die Zukunft eines Stoffes erkennen lassen. Deshalb kann die Konstitution einer Substanz nicht aus den chemischen Eigenschaften ermittelt werden.

Gerhardts Formeln sollten nicht die Lagerung oder absolute Gruppierung der Atome ausdrücken, wie es die elektrochemische Theorie beanspruchte, sondern nur die Bildungs- und Zersetzungsweise der Körper, sowie gewisse Analogien und Beziehungen derselben zueinander veranschaulichen. Sie sollten also nicht darstellen, was die Verbindungen sind, welche nähere Bestandteile sie enthalten, wie die Atome angeordnet sind. Nach seiner Theorie der Reste waren mehrere Formeln, mehrere Ausdrucksweisen für eine Verbindung möglich, je nach ihrer Bildung und nach den Resten, welche hierbei zusammentraten. Die Formeln wurden sozusagen beweglich, was natürlich für Berzelius widersinnig war. Später hat er diesen Gedanken in den von ihm und Chancel (1851) aufgestellten „synoptischen Formeln" einen mehr faßbaren Ausdruck gegeben. Sie blieben aber ohne weitere

Bedeutung. Er ist sich indessen bewußt, daß, je mehr man die Metamorphosen der Körper generalisieren kann, desto geringer wird die Zahl der Formeln, durch welche man die rationelle Zusammensetzung eines Körpers ausdrückt. „Ohne Zweifel“, sagt er, „wird man einst diese Formeln durch einen einzigen Ausdruck ersetzen können, und dieser Ausdruck wird die wahre rationelle Formel eines Körpers sein.“ Inzwischen ging Gerhardt fast ganz zum Gebrauch der empirischen Formeln über. Er und Laurent waren eben dafür tätig oder wollten es wenigstens sein, daß die Deutung chemischer Vorgänge frei von Fiktionen bleibe. War ja doch die organische Chemie, nach Laurents Äußerung von den Anhängern der Radikaltheorie „zu der Wissenschaft von den Körpern, die nicht existieren“, gemacht worden.

Dieses Zurückgehen zu den empirischen Formeln und das temporäre Aufgeben der Versuche, in den Formeln die inneren Zusammensetzungsverhältnisse der Verbindungen auszudrücken, konnte als ein Schritt rückwärts erscheinen, es war aber eine Notwendigkeit, weil nur auf diese Weise alle fiktiven Vorstellungen von den wirklichen Bestandteilen der Verbindungen ausgemustert werden konnten und die Moleküle als einheitliche Zusammensetzungen als Grundlage späterer Versuche, die Konstitution zu erforschen, gelegt wurden. Mit Recht sagt Kekulé, „daß es eine glückliche Idee (Gerhardts) war, die Zusammensetzung der Verbindungen durch rein empirische Formeln auszudrücken, und diese, also die Tatsachen, direkt miteinander zu vergleichen, statt die Betrachtung durch das stets trügerische Glas angeerbter Hypothesen vorzunehmen“.

Das Gefühl der Unsicherheit erstreckte sich aber noch tiefer, bis zum Grunde jeder Konstitutionsbetrachtung, nämlich der Atomtheorie. Die Meinungsverschiedenheiten von der Größe des Atomgewichtes (Multipel), welche auch in den Formeln der organischen Verbindungen zum Ausdruck kamen, und der Mangel einer festen einheitlichen Grundlage für die Atomgewichtsbestimmung ließen die von der theoretischen Spekulation unabhängigen Verbindungs- oder Äquivalentgewichte wieder zu Ehren kommen. Während Berzelius hauptsächlich die Befestigung der Atomtheorie erstrebte, hatten die Wollastonschen Äquivalente in L. Gmelin einen warmen Verteidiger gefunden, der den Begriff Atom und Atomgewicht zu hypothetisch fand, um bei der Erklärung der inneren Zusammensetzung der Verbindungen als Grundlage dienen zu können. In den Ergebnissen der elektrolytischen Untersuchungen

Faradays waren ja auch die Äquivalentgewichte in einer eklatanten Weise zum Vorschein gekommen. Schon Ende der dreißiger Jahre hatte die Anwendung der Äquivalentgewichte in den chemischen Formeln, auch in denen der organischen Verbindungen ($H = 1$, $O = 8$, $C = 6$, Wasser, HO) Boden gewonnen und die Formelverwirrung noch gemehrt. Die Sache wurde keineswegs verbessert durch die von Berzelius eingeführten Zeichen für Doppelatome (durchstrichene Buchstaben für Wasserstoff, Chlor usw.), welche zugleich als Zeichen für die Äquivalente dienten [1]).

In seinen oben erwähnten Bemerkungen (1839) sagt Liebig: „Die Äquivalente werden sich nie ändern, ich zweifle aber sehr, ob man jemals darüber einig werden wird, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen Atomgewichte auszudrücken sind. Das Studium der Chemie würde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlössen, zu den Äquivalenten zurückzukehren.“ Im selben Jahre schrieb er an Berzelius: „Seit Langem beschäftigt mich eine für die Wissenschaft höchst wichtige Sache. Bei unserer Reise nach Freiburg, die ich in Gesellschaft von L. Gmelin, Wöhler, Magnus und H. Rose machte, kam sie zur Sprache und wir waren alle einig darüber. Daß man nämlich sich entschließen sollte, in unseren Formeln anstatt der Atome der Volumtheorie die Äquivalente zu setzen. Anstatt H_2 ganz einfach zu setzen H. In der Tat, wenn Du Dich entschließen würdest, Dich an unsere Spitze zu stellen, so geschähe der Wissenschaft ein außerordentlicher Dienst. Wir kamen überein, Dich dazu aufzufordern, da es früh oder spät doch geschehen muß.“ Daß Berzelius ablehnen sollte, war ja ganz natürlich. „Ich bin“, antwortete er, „in dieser Frage wiederum nicht Deiner Meinung. Wer die Atome verwerfen will und nur von Äquivalenten sprechen, kann es allerdings tun, dann soll er aber nie von Atomen sprechen. Der Begriff von Äquivalenten ist relativ zu einer gewissen Verbindungsreihe und würde ganz genügend sein, wenn die Körper sich nur in einer einzigen Proportion verbänden. Da sie es aber nicht tun, so ist es nicht mehr positiv, sondern etwas Konventionelles.“ — Auch Dumas schlug jetzt vor, statt der angeblich nicht bestimmbaren Atomgewichte die Äquivalentgewichte wieder einzuführen.

---

[1]) Dieses Zusammenschlagen zweier Wasserstoffatome usw. zu Doppelatomen bezeichnete Blomstrand als einen „unglückseligen Mißgriff“, den schwersten, den Berzelius als Chemiker je getan.

Berzelius konnte sich natürlich nicht denken, daß die Atomtheorie — eines seiner Schoßkinder — wieder zu Ehren kommen und Klarheit und Festigkeit gewinnen würde, gerade durch die Arbeit Laurents und Gerhardts, die wie keine anderen seinen Widerwillen erregt hatten, in deren Tätigkeit er eine drohende Gefahr für die Chemie sah und die deswegen der Gegenstand seiner bittersten und ironischsten Angriffe waren. Dennoch geschah dies. Durch ihre Betrachtungen über hierher gehörige Erscheinungen erhielten die Atom- und Molekülbegriffe die Klarheit, welche sie bis dahin vermißt hatten und wodurch eine Verwirrung in bezug auf die wirkliche atomistische Zusammensetzung der chemischen Verbindungen entstanden war, die sich besonders in der organischen Chemie fühlbar machen mußte.

Das Volumgesetz wurde sowohl von Berzelius als von Dumas bei der Atomgewichtsbestimmung angewendet, sie waren aber nicht konsequent bei dem von Avogadro klar formulierten Unterschied zwischen chemischem und physikalischem Atom, d. h. zwischen Atom und Molekül geblieben. Dumas hatte sich außerdem von den abnormen Dampfdichten irreführen lassen. Berzelius und Dumas betrachteten die Volumgewichte der Elemente in Gasform als den Atomgewichten proportional und sie kamen zu richtigen Resultaten in den Fällen, wo die Moleküle derselben aus der gleichen Anzahl Atome bestehen, so in bezug auf Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Das Volumgewicht des Kohlenstoffs konnte nicht direkt bestimmt werden, es wurde aber aus dem Volumgewicht der Kohlensäure berechnet. Berzelius und auch Liebig nahmen an, daß in dieser ein halbes Volumen Kohlenstoff auf ein Volumen Sauerstoff vorhanden wäre, und das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde also 75 bei $O = 100$ oder 12 bei $H = 1$. Gay-Lussac und Dumas waren wieder der Ansicht, daß die Kohlensäure aus der gleichen Anzahl Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Infolgedessen wäre das Volumgewicht des Kohlenstoffs sechsmal größer als das des Wasserstoffs, also $C = 6$. Darauf beruhten die verschiedenen atomistischen Formeln der organischen Verbindungen, welche, wie auch die auf Äquivalentgewichte gegründeten, zu dieser Zeit im Gebrauch waren (z. B. für Essigsäurehydrat $C_4H_8O_4$ und $C_8H_8O_4$). Für einige Metalle, deren Volumgewicht nicht bestimmt werden konnte, wie für die Alkalimetalle und das Silber, nahm Berzelius Atomgewichte an, welche doppelt größer als die jetzt angewandten waren, weil er in ihren Oxyden das Vorhandensein eines Atoms

Metall voraussetzte. Er bezeichnete also Kaliumoxyd KO und Silberoxyd AgO.

Als die Molekulargewichte der Verbindungen oder, wie man sie in irreführender Weise auch nannte, als „Atomgewichte", hatten sowohl Berzelius als Dumas anfangs diejenigen Quantitäten angesprochen, welche in Gasform 2 Vol. entsprechen. Indessen war man hier allmählich von einer einheitlichen Auffassung abgekommen. Namentlich bei den organischen Verbindungen nahm man viervolumige Formeln an, während bei anderen die zweivolumigen beibehalten wurden. Berzelius schrieb z. B.:

	2 vol. Formeln		4 vol. Formeln
Wasser	H_2O	Salzsäure	H_2Cl_2
Schwefelwasserstoff . . .	H_2S	Ammoniak	N_2H_6
Kohlensäure	CO_2	Alkohol	$C_4H_{12}O_2$
Äther	$C_4H_{10}O$	Essigsäure	$C_4H_8O_4$

Die Ursache zu dieser Inkonsequenz ist wesentlich in der binären Auffassungsweise zu suchen, zum Teil lag sie aber auch darin, daß die Atomgewichte der Metalle doppelt zu groß angenommen wurden (s. oben), weshalb die einbasischen Säuren mit doppelter Sättigungskapazität ausgestattet wurden. Nach der binären Anschauungsweise waren z. B. die Säuren Verbindungen aus wasserfreier Säure und Wasser, und die Salze Verbindungen der erstgenannten mit Basis. Die Analyse des essigsauren Silbers ergab als kleinste Formel $C_4H_6O_3$, AgO, also für das Atom der (wasserfreien) Essigsäure $C_4H_6O_3$, welche nicht teilbar war. Ähnlich in anderen analogen Fällen. Man sieht ohne weiteres, daß die Formeln der verschiedensten Verbindungen durch diesen Fehlgriff berührt werden mußten, zunächst die des Alkohols, die der zusammengesetzten Äther usw. Für die Äthylverbindungen wurde die Gruppe Äthyl, C_4H_{10}, zugrunde gelegt, und so traten die nahen Beziehungen zwischen Alkohol und Essigsäure hervor. Nun schrieb man Äthylen C_4H_8, Chloräthyl $C_4H_{10}Cl_2$ usw. Der Äther wurde aber als $C_4H_{10}O$ bezeichnet, weil er als Äthyloxyd bebetrachtet wurde und durch Abspaltung des Hydratwassers des Alkohols ($C_4H_{10}O$, H_2O) entstanden war. So wurden auch die Formeln der zweibasischen Säuren und ihrer Derivate, z. B. Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, und Bernsteinsäure, $C_4O_4H_6$, sowie die ihrer Salze und Äther, zweivolumig geschrieben, weil eine Verdoppelung der Formeln hier nicht nötig schien.

Durch die komplizierten Paarlingsformeln, womit Berzelius später der Substitutionstheorie zu begegnen suchte, entfernte er

sich immer mehr von einem einheitlichen Molekularbegriff. Als er z. B. das Benzoylchlorid mit der Formel $2\,C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$ bezeichnete, wurde sein Molekül nicht mehr direckt mit dem des Bittermandelöls, $C_{14}H_{10}O_2$, und dem der Benzoesäure, $C_{14}H_{10}O_3$, vergleichbar, welche einer anderen Größenordnung angehörten. In Dumas Typentheorie und Liebigs Wasserstoffsäurentheorie lag dagegen ein entgegengesetztes Streben, nämlich, die auseinander derivierenden Verbindungen auf denselben Molekulartypus zurückzuführen.

Die hier herrschende Verwirrung sah Gerhardt klar ein. In seiner ersten Abhandlung auf diesem Gebiete — der theoretischen Einleitung zu seiner Klassifikation der organischen Verbindungen — benutzt er das Wort Äquivalent, um dadurch nicht nur das Molekül der Elemente, sondern auch das der Verbindungen auszudrücken und spricht unter anderem folgendes aus:

„Solange die Chemiker sich nicht gewöhnen, die Reaktionen durch Gleichungen auszudrücken, worin die reagierenden und erzeugten Körper genau durch ihre Äquivalente dargestellt werden, solange sie sich hypothetischer Verbindungen oder sogenannter wasserfreier Körper (N_2O_3, N_2O_5, SO_3, $C_4H_6O_3$, $C_{14}H_{10}O_3$) bedienen, um die Phänomene zu erklären, können sie nicht zur Kenntnis der allgemeinen Gesetze gelangen, von denen die Metamorphosen der organischen Substanzen abhängen.“

Um diese vergleichbaren Äquivalente (Molekulargewichte) zu erhalten, stellte sich Gerhardt auf den Boden der Volumtheorie, d. h. er schloß sich den in Vergessenheit geratenen Erklärungen Avogadros an, daß alle Moleküle im Gaszustande gleiche Volumina einnehmen. Bei Betrachtung der Zersetzungsvorgänge der organischen Verbindungen kam er zu dem Schluß, daß, wenn hierbei Wasser oder Kohlensäure gebildet wird, die relative Menge dieser Körper niemals dem entspricht, was man damals ein Äquivalent nannte (H_2O, CO_2) sondern immer zwei Äquivalenten (H_4O_2, C_2O_4) oder einem Vielfachen dieser Quantität und es fiel ihm auf, daß die Kohlenstoffatomzahl in den organischen Verbindungen immer durch 4, wenn $C = 6$, oder durch 2, wenn $C = 12$ ist, teilbar wäre, sowie daß die Sauerstoffatome nicht in einer ungeraden Zahl vorkommen. Diese Tatsache, welche überraschend war, schien ihm einen Fehler zu verraten, der entweder bei der Bestimmung der Molekulargröße der organischen Substanzen (d. h. die Verdoppelung der Formeln), oder bei Bestimmung der Äquivalente der Kohlensäure und des Wassers begangen war. „Nur

zweierlei ist möglich", sagte Gerhardt, „entweder entsprechen H_4O_2 und C_2O_4 einem Äquivalent oder sie entsprechen zweien". Er entschied sich anfangs für die erstere Annahme und verdoppelte also die zweivolumigen Formeln der Mineralchemie um sie mit den organischen Formeln in Übereinstimmung zu bringen. Nach der anderen Annahme mußte man im Gegenteil die organischen Formeln halb so groß annehmen, als man es damals tat, also dieselben vergleichbar mit H_2O und CO_2 machen. Später ist Gerhardt bei dieser Alternative stehen geblieben und dadurch erhielten die organischen Molekularformeln ihre richtige Größe.

Auch Gerhardt hat vorausgesetzt, daß die Atomgewichte und Volumgewichte der Elemente proportional sind und hat also die Atomgewichte so gewählt, daß die Anzahl der Atome gleichzeitig die Volumverhältnisse ausdrückte. Er schrieb deshalb, wie auch Berzelius, das Wasser H_2O statt HO nach den Gmelinschen Äquivalenten. Er halbierte also das Atomgewicht des Wasserstoffs, mit dem des Sauerstoffs als Einheit verglichen, oder, was dasselbe ist, verdoppelte das Atomgewicht des Sauerstoffs im Vergleich mit dem des Wasserstoffs als Einheit. Dasselbe tat er mit Schwefel und Kohlenstoff und drückte also ihre Atomgewichte durch die Zahlen 16, 32 und 12 aus, dieselben Zahlen, welche Berzelius benutzte. Für alle die Elemente, die nicht in Gasform existierten, ließ er chemische Analogien entscheiden. Er halbierte, wie bei Wasserstoff, die Atomgewichte der meisten Metalle. Die so festgesetzten Atomgrößen fanden dann weitere Stützen in der atomistischen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen. Das essigsaure Silber z. B. konnte nun durch die einfache Formel $C_2H_3O_2Ag$ ausgedrückt werden. Die Atomgewichte Gerhardts fanden anfangs starken Widerspruch. Von Berzelius wurden die Vorschläge Gerhardts für so widersinnig gehalten, daß er es nicht für nötig hielt, sie in seinem Jahresbericht zu erwähnen, und doch stimmten diese Atomgewichte im wesentlichen mit den seinigen überein. Es könnte fast scheinen, als hätte er dies übersehen.

Es ist indessen hierbei zu beachten, daß, wenn Gerhardt sich der früher von Berzelius gehegten Ansicht, daß Wasser aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff bestehe, anschloß, dies mehr eine formale Übereinstimmung war. Seine Anschauungen wichen, wie es besonders später klar wurde, von der Berzeliusschen Betrachtungsweise wesentlich darin ab, daß er

die beiden Wasserstoffatome des Wassers nicht als unzertrennlich, als Doppelatom, setzte, sondern annahm, daß jedes selbständig für sich und von dem anderen Wasserstoffatom unabhängig in Wasser existiere. Es war also möglich, daß auch nur eins derselben durch Radikale ersetzt werden könnte, eine Auffassung, welche speziell in der späteren Typentheorie zum Vorschein kam. In diesem scheinbar unwichtigen Umstande lag eine der Hauptdivergenzen zwischen der alten und neuen Anschauungsweise verborgen.

Zur selben Zeit wie Gerhardt hatte Laurent im Anschluß an seine früheren Arbeiten sich mit gleichartigen Betrachtungen beschäftigt, die sich besonders auf die Volumverhältnisse und Formeln der organischen Verbindungen bezogen. Er stützte sich hierbei wesentlich auf chemische Analogie und gleichmäßige Interpretation ähnlicher Metamorphosen. Die „paaren Atomzahlen" spielten für Laurent eine große Rolle. In einer Abhandlung vom Jahre 1845 „Recherches sur les combinaisons azotées" [1]), welche als ein Manifest der neuen Schule bezeichnet worden ist, formulierte er den Satz der paaren Atomzahlen wie folgt: „In jeder organischen Verbindung ist die Summe der Atome des Wasserstoffs, Stickstoffs, Phosphors, Arsens, der Metalle und der Halogene eine gerade Zahl". Er zeigte, daß dieser Satz durch die Zusammensetzung von 400 verschiedenen organischen Stickstoffverbindungen bestätigt wird.

In dieser Abhandlung spricht er auch die bestimmte Meinung aus, daß die Moleküle der Grundstoffe in zwei Teile (Atome) teilbar seien, und daß diese Teilbarkeit bei den chemischen Reaktionen hervortrete. Er überlegte z. B. in folgender Weise. Da bei der Einwirkung von Chlor auf organische Körper stets 2, 4, 6 usw. Atome Chlor und niemals 1, 3, 5 Atome in Wirkung treten, so ergibt sich hieraus, daß 1 Mol. Chlor 2 Atome enthält. Zu demselben Schluß kam er durch Vergleichung der Wirkung des Chlors mit der organischer Chloride, wie Cyanchlorid, Benzoylchlorid usw., welche völlig analoge Metamorphosen erleiden und zeigen, daß die Moleküle dieser Chloride sich in zwei Teile spalten, weshalb dies auch für das Chlormolekül der Fall sein muß.

Trotz der klaren Ideen Gerhardts machte dieser anfangs doch keinen scharfen Unterschied zwischen Atom bzw. Molekül und Äquivalent. Es war Laurent, der 1846 diese verschiedenen

---

[1]) Ann. chim. phys. [III] **18**, 266.

Begriffe voneinander trennte und dadurch zugleich die Gerhardtschen Zahlen annehmbar machte. Er zeigte, daß die Äquivalentgewichte Gerhardts durchaus nicht äquivalent sind (z. B. die der Essigsäure und Oxalsäure) und deswegen diesen Namen nicht verdienen. Sie drücken nur die Mengen der verschiedenen Körper aus, die in Reaktion treten, also die Molekulargewichte. Als „terme de comparaison" stellt er das Volumen eines Gewichtsteiles Wasserstoff auf und bezieht alle Molekulargewichte auf 2 Vol. Wasserstoff, welche einem Molekül dieses Elementes entsprechen. Die Moleküle der gasförmigen Elemente enthalten nämlich, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht (s. oben), 2 Atome. Eine Trennung von Atom, Molekül und Äquivalent wurde jetzt durchgeführt, was wieder — 35 Jahre nach ihrer Aufstellung — die Anwendung von Avogadros Hypothese als Grundlage eines Systems ermöglichte. Das Atom ist also nach Laurent die kleinste Quantität eines Elementes, welche in einer Verbindung existieren kann und entspricht nach ihm einem Volumen Wasserstoff, während das Molekül die kleinste Menge einer Substanz, einfach oder zusammengesetzt, ist, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen kann und welches in Dampfform stets das doppelte Volumen eines Atoms Wasserstoff einnimmt. Die Äquivalente bedeuten nichts anderes als gleichwertige Mengen analoger Substanzen [1]).

Wie wenig Verständnis man zu dieser Zeit für Betrachtungen dieser Art hatte, zeigt unter anderem der Umstand, daß Berzelius die genannte Abhandlung Laurents, worin überaus wichtige theoretische Ideen ausgesprochen wurden, in seinem Jahresbericht mit folgenden Worten abfertigt: „Herr Laurent hat eine Abhandlung veröffentlicht, worin er seine Ideen über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Verbindungen darstellt; ich begnüge mich auf dieselbe hinzuweisen".

Ein neues Atomgewichtssystem, auf konsequente Durchführung der Volumtheorie und Berücksichtigung der Analogien

---

[1]) Von Laurents weitgehenden, in zahlreichen Abhandlungen zerstreuten Ideen, allgemeine chemische Fragen betreffend, erschien 1854, nach seinem Tode, eine von ihm selbst ausgearbeitete Zusammenstellung unter dem Titel „Méthode de Chimie". In einem Avis au lecteur leitet Biot die Arbeit mit folgenden Worten ein: „Cet ouvrage, rempli d'idées nouvelles, qui, maintes fois, ont été fécondés pour l'auteur lui même, vous offre les convictions intimes d'un homme qui a enrichi la science de découvertes nombreuses et inattendues. C'est le résumé des pensées de toute sa vie; et il attachait tant d'intérêt à laisser après lui cet héritage, qu'il a travaillé à le finir, jusque dans les bras de la mort."

gegründet, eine Bezeichnungsweise, in der alle Formeln und alle Reaktionen durch genauere Bestimmung der relativen Größen der Moleküle vergleichbar werden, und die Auffassung der chemischen Verbindung als Aneinanderlagerung von Atomen zu einem einzigen Ganzen waren die allgemeinen Resultate dieser Arbeiten von Gerhardt und Laurent.

Eine Zusammenstellung dieser allgemeinen Resultate als eine neue und einheitliche Anschauungsweise lieferte Gerhardt in seiner im Jahre 1848 erschienenen Schrift „L'introduction de la chimie par le système unitaire". Dieses unitarische System stellte er in direkten Gegensatz zu dem herkömmlichen dualistischen. Er sagt: „In dem System, dessen Annahme ich vorschlage, sind alle Stoffe als einheitliche Moleküle betrachtet, deren Atome einer bestimmten Anordnung folgen, die doch von der chemischen Reaktion nur auf relative Weise angegeben werden können. Das dualistische System betrachtet, im Gegensatz dazu, alle chemischen Stoffe als Doppelwesen, den Oxyden und Salzen ähnlich, und gibt den Formeln, durch welche ihre Zusammensetzung ausgedrückt wird, einen absoluten Wert." Um den Unterschied zwischen der dualistischen und der unitarischen Auffassung zu beleuchten, hat er eine Menge Beispiele gegeben, von denen hier folgendes angeführt werden kann: „Das dualistische System betrachtet den Alkohol als eine Verbindung von einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radikal mit Sauerstoff, dies alles an den Elementen des Wassers gebunden. Ich definiere die Alkohole, indem ich sage: Sie sind von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und besitzen das Vermögen, die Elemente des Wassers abzugeben, um in Verbindungen $n\,CH_2$ überzugehen und H_2 gegen O unter Bildung von einbasischen Säuren $n\,CH_2 + O_2$ auszutauschen." Das unitarische System gründete sich einerseits auf einen einheitlichen Molekülbegriff, wobei alle Moleküle auf zwei Volume Wasserstoff bezogen wurden, und andererseits auf die Auffassung von den Molekülen als einheitliche Zusammensetzungen von einander gleichen oder heterogenen Atomen. „Nous considérons tout corps simple et composé comme un edifice, comme un système unique formé par l'assemblage dans un ordre détérminé, mais inconnu, de particules infiniment petites, et appelées atomes. Ce système s'appelle la molécule d'un corps."

Indessen hat Gerhardt diese klaren theoretischen Anschauungen praktisch nicht konsequent durchgeführt. Im Text

seines großen Lehrbuches hat er die neuen Formeln nicht überall benutzt, offenbar weil er es nicht wagte, so weit mit den herrschenden Überlieferungen zu brechen[1]). Auch hat er Ausnahmen von dem allgemeinen Volumgesetz angenommen.

Die Arbeiten Gerhardts und Laurents haben also in der Wissenschaft tiefe Spuren hinterlassen und bilden ein wichtiges Kapitel der Geschichte der allgemeinen Chemie. „Eine jede der Untersuchungen, welche die begeisterten Forscher in jener Drangperiode in solcher Fülle brachten, lieferte weiteres Material, an dem sich die neue Betrachtungsweise aufs glänzendste bewährte" (Hofmann). Wir haben diese Arbeiten hier nur in aller Kürze berührt, so weit sie im Zusammenhang mit der allgemeinen Entwickelung der organischen Chemie standen.

Es ist kaum möglich, die Verdienste der beiden Forscher auseinanderzuhalten, insbesondere seitdem sie (1845) sich zu gemeinsamer Arbeit vereinigten. Wurtz, der ihnen nahe stand, äußert über diesen seltenen Forscherbund[2]): „Die Namen Laurent und Gerhardt sind untrennbar verbunden und die Ehre, die wir ihnen schulden, gilt den vereinten Gelehrten, die in Arbeit, Kämpfen und Freundschaft zusammenhielten. — — Mit verschiedenen Fähigkeiten ausgerüstet, haben sie dasselbe Ziel verfolgt und dabei in der Verteidigung derselben Ansichten wechselseitig einer in dem anderen Stütze gefunden. Der eine (Laurent) war in der schwierigen Kunst der Versuche zur Meisterschaft gelangt und gleich gewandt in der Entdeckung neuer Tatsachen, wie scharfsinnig und kühn in ihrer Erklärung; der andere (Gerhardt), minder zum Eingehen in Einzelheiten befähigt, besaß dafür ein außerordentliches Talent, die Tatsachen in ihrer Gesamtheit zu erfassen."

Und doch fanden sie bei ihren Zeitgenossen keine Anerkennung. Sie wurden nicht nur von der Kritik hart angegriffen, sondern auch mit Mißtrauen und Geringschätzung behandelt. Der eine von ihnen war vielleicht in seinen Ideen allzu ungestüm, der andere gab zuweilen in seinen experimentellen Arbeiten einer berechtigten Kritik Platz. In diesen Schwächen hatten ihre Gegner einen Ausgangspunkt für ihre Angriffe und scharfen oder spottenden

---

[1]) Nach L. Meyer hat Pebal bei einem Besuch bei Gerhardt diesen gefragt, warum er nicht die so viel klarere Darstellung im ganzen Buche durchgeführt habe. Gerhardt antwortete lachend: „Dann hätte niemand mein Buch gekauft."

[2]) Ad. Wurtz, Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch von A. Oppenheim. Berlin 1870. S. 67.

Beurteilungen. Von Anfang an standen sie beinahe ganz allein und nicht einmal unter ihren Landsleuten fanden sie Verständnis und wohlwollende Beachtung [1]). Man hätte erwarten können, daß vor allem seitens Dumas ihnen dies zuteil geworden wäre, der den Kampf gegen Berzelius' dualistisches System begonnen hatte und nun eine führende und einflußreiche Stellung in der gelehrten Welt Frankreichs einnahm. Dumas stellte sich aber den jungen Reformatoren und ihrer Tätigkeit ablehnend oder wenigstens kühl und fremd gegenüber. Dies beruhte wohl weniger auf persönlichen Reibungen als auf seiner Bestrebung, in Frankreich die klassischen Traditionen der Chemie aufrecht zu halten und vor allem auf dem patriotischen Kultus, den er dem Lebenswerk Lavoisiers widmete. Er hätte, wie Cannzaro äußert, sich einer Entehrung des Andenkens Lavoisiers schuldig gemacht, wenn er Gerhardts System angenommen hätte.

Es ist natürlich, daß die Reformatoren vor Berzelius' Augen keine Gnade fanden, gegen dessen System die ganze Richtung ihrer Bestrebungen eine ununterbrochene Opposition war. Er hörte nicht auf, in seinen Jahresberichten seinem Mißbehagen Ausdruck zu geben über diese „enthusiastischen Apostel eines wissenschaftlichen Wahns, welchen sie zur Zeit und zur Unzeit predigen“. „Die Lehren der Wissenschaft werden von ihnen auf eine solche Weise umgeschaffen und verdreht, daß aus ihren Bestrebungen mit der Zeit unzweifelhaft klar eingesehen werden wird, daß dieses nicht der richtige Weg ist. Inzwischen ist eine Deductio in absurdum nicht der Beweisgrund, welcher am besten in Anspruch zu nehmen ist, wenn andere vorhanden sind. Lassen wir doch die Enthusiasten ihren Weg gehen, so weit wie sie es vermögen, aber wir selbst wollen einen anderen und besonneneren betreten.“ Den experimentellen Arbeiten Laurents und Gerhardts schenkte Berzelius wohl Aufmerksamkeit, aber ihre theoretischen Ansichten verdienten seiner Meinung nach, keine andere Beachtung als die des Mißbehagens.

---

[1]) Hofmann, der im Jahre 1851 mit Graham zusammen Paris besuchte, erzählt, wie bei einer Gelegenheit das ganze chemische Paris versammelt war, „allerdings moins les deux“. „Les deux“, sagt er, „waren keine geringeren als Gerhardt und Laurent, deren Zeit noch nicht gekommen war. Diese beiden Forscher, die einen so mächtigen Einfluß auf unsere Wissenschaft ausgeübt haben, lebten bereits seit einigen Jahren in Paris, allein sie verkehrten nur wenig mit ihren Fachgenossen; es war, als ob eine Art von Interdikt auf ihnen gelegen hätte.“

Erstaunlicher noch als Berzelius' Widerwillen gegen die beiden französischen Chemiker und ihre Lehren war Liebigs Auftreten ihnen gegenüber. Der Grund zu seiner Haltung war ohne Zweifel hauptsächlich persönlicher Art. Liebig fühlte sich von der arroganten Kritik beleidigt, die Gerhardt und Laurent, vor allem der erstere, einigen seiner Untersuchungen gewidmet hatten. Dies galt besonders seinen Arbeiten über die sogenannten Mellonverbindungen, worin die genannten Chemiker zahlreiche Fehler nachgewiesen zu haben behaupteten, und worüber sie äußerten: „Ce n'est pas une partie seulement du mémoire de M. Liebig qui est fausse, mais toute l'histoire du mellon, toutes ses transformations, toutes ses reactions.“ Das Sachliche in dieser Kontroverse und die Frage, in welcher Hinsicht der eine oder andere der Beteiligten recht hatte, können hier als unwesentlich übergangen werden. Nur so viel mag erwähnt werden, daß die Natur und Zusammensetzung der Mellonverbindungen im allgemeinen von den beiden französischen Chemikern richtiger als von Liebig gedeutet wurde. Dies gab Liebig die nächste Veranlassung, einen Artikel: „Herr Gerhardt und die organische Chemie“[1]) zu schreiben, welcher einen überaus rücksichtslosen Angriff gegen Gerhardt und seinen Kollegen Laurent enthielt, ein „J'accuse“, dessen Absicht es war, diese Forscher wissenschaftlich hinzurichten, der aber durch seine ungerechten Beschuldigungen und den unwürdigen Ton über das Ziel hinausgriff.

„Es haben sich“, beginnt er seinen Artikel, „seit vorigem Jahre in Frankreich zwei Chemiker zu einer neuen Art von Richteramt miteinander verbrüdert; die Anerkennung, die ihnen zuteil wurde, war ihnen zu gering, es hatten sich zuweilen Stimmen gegen ihre Meinungen erhoben; viele ihrer Ansichten fanden keinen Eingang. Allein diesem konnte vorgebeugt werden. Sie steckten eine Fahne aus und forderten alle anderen Chemiker auf, sich unter sie zu stellen; die Feinde derselben, ja, wer nur des Zweifels verdächtig war, wurde hingerichtet. Es würde kaum der Mühe wert gewesen sein, diesem Unwesen entgegenzutreten, allein ein geachtetes Journal hat ihm kürzlich ein weites Tor geöffnet und es scheint mir jetzt an der Zeit, in einer Reihe von sprechenden Tatsachen den Wert der Personen, die sich auf den neuen Thron gesetzt haben, und ihrer Ansichten zu beleuchten.“ Es folgt dann ein Sündenregister von angeblich fehlerhaften

[1]) Ann. Chem. Pharm. **57**, 93.

Beobachtungen und sogar Andeutungen, daß Angaben dieser Forscher nur fingiert sind und sich gar nicht auf beobachtete Tatsachen stützen. Es wird behauptet, daß „die heutige Firma Laurent und Gerhardt“ nur den Zweck habe, „andere zu verkleinern und sich auf ihre Kosten wie ein Theaterheld mit Goldpapier zu bekleben. Außer ihnen gibt es keine Wissenschaft.“ „Dieser trostlosen Richtung“, sagt er, „über die ich jahrelang in der Täuschung lebte, daß sie sich zum Besseren lenken würde, verdanken wir einer Reihe von Naturgesetzen, von denen eins das andere aufhebt.“ Von Gerhardts „Précis de Chimie organique“ sagte Liebig: „Wenn ich die schönen Gedanken, welche Herr Persoz vor einigen Jahren in seinem Werke entwickelte, aus dem Buche hinwegnehme, so bleibt in dem Rest, der dem letzteren angehört, ein Denkmal der größten wissenschaftlichen Täuschungen und der frechsten Willkür, was jemals in der Literatur erschienen ist“, und er schloß seinen Artikel mit noch schwereren Beleidigungen.

Dieser Angriff Liebigs kann als Beispiel dafür dienen, wie diese zwei Forscher, die sich vorgenommen, bei dem Erforschen der Wahrheit ihre eigenen Wege zu gehen, ohne vorhergefaßte Ansichten und Schuldoktrinen, und deren Arbeiten von grundlegender Bedeutung für die Chemie waren, von der Mitwelt beurteilt wurden. Dieser Angriff stand nicht ganz einzeln da, wenn er auch an kränkendem Ton andere übertraf. Er gewann sogar unter den Landsleuten Gerhardts und Laurents (Millon) Beifall oder wurde stillschweigend aufgenommen. Nur eine Stimme erhob sich zu ihrer Verteidigung und zwar anonym (Pelouze?). Berzelius war zwar an sich mit der Züchtigung seiner französischen Antagonisten zufrieden, aber sie war ihm doch zu weit gegangen. Anläßlich Gerhardts und Laurents wohl scharfer aber verhältnismäßig ruhig gehaltener Antwort an Liebig schrieb Berzelius an Wöhler: „Es ist recht schade, daß Laurent und Gerhardt in dem Briefe nicht noch mehr auf Liebig geschimpft haben, denn wie bitter es auch ist, so bekommen sie jetzt die Oberhand über ihn. Dies gönne ich wenigstens Gerhardt nicht.“

Laurent und Gerhardt fühlten oft ihre isolierte Stellung. Anläßlich Liebigs Auftreten äußern sie: „Jusqu'a présent, nous avons été les seules à soutenir notre opinion, non pas qu'on l'eût combattue avec les armes de l'expérience; nous le disons hautement, aucun chimiste n'a encore constaté un fait bien avéré, qui fût contraire aux propositions précédentes; mais on a jugé plus commode de rejeter nos idées sans les éprouver par la moindre

expérience, et au lieu d'une argumentation scientifique, un chimiste étranger vient de nous opposés les récriminations les plus violentes." Bei der jüngeren Generation begann aber das Interesse und das Verständnis für ihre Ideen zu erwachen. So schrieb Malaguti[1]) infolge der Kontroversen mit Berzelius an Gerhardt: „Laissez crier et allez bon chemin. Je suis convaincu que ceux qui blâment vos oppositions sur Berzelius, partagent votre manière de voir, mais ils n'osent pas l'avouer. On ne sait plus se relever quand on a été courbé pendant trente ans."

Die Anerkennung kam nur allmählich. „Die Geringschätzung der Ansichten anderer rächte sich in der verzögerten Annahme des eigenen", sagt Hofmann von den Lehren Gerhardts. Laurent († 1852) erlebte dies nicht. Gerhardt hat aber in seinem Leben die Genugtuung gehabt, die meisten seiner Ideen in der Generation der jüngeren Chemiker Boden gewinnen zu sehen, zunächst als Folge von Williamsons Untersuchungen über den Äther und seiner eigenen Entdeckung der wasserfreien Säuren (siehe Kapitel IX). Ein so unparteiischer Forscher wie Will äußerte in einer den chemischen Streitfragen gewidmeten Abhandlung (1854): „Die Zeit ist vorüber, wo die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie denen der organischen Chemie als Modell dienen. Die Reform der Chemie in dieser Richtung ist von Gerhardt angebahnt und es unterliegt keinem Zweifel, sie wird sich Geltung schaffen." Einige Stunden vor seinem Tode (1856) schrieb Gerhardt im Gefühl des künftigen Sieges: „Dans cinquante ans, on trouvera bien que j'ai fait quelque chose." Diese Erkenntnis war schon vorhanden.

Wir begegnen Gerhardts Namen noch in der Anfangsperiode der Typentheorie.

Von großer Bedeutung nicht nur für die Systematisierung der organischen Verbindungen, sondern auch für die Auffassung ihrer inneren Zusammensetzung wurde die Entdeckung der Homologie. Daß diese Verbindungen sich in gewisse Reihen ordnen ließen, hatte schon Laurent im Zusammenhang mit der von ihm aufgestellten Kerntheorie nachgewiesen und in gewissen Körpergruppen, z. B. den Alkoholen, Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Cetylalkohol, hatte man eine Serie Verbindungen gleichartigen Verhaltens, welche nach der Radikaltheorie Oxydhydrate von Kohlen-

---

[1]) Die Zitate aus den Briefen von und zu Gerhardt sind dem folgenden Werke entnommen: „Charles Gerhardt, Sa vie, son oeuvre, sa correspondance par E. Grimaux et Ch. Gerhardt. Paris 1900.

wasserstoffradikalen verschiedener Größe waren. Jedoch erst im Jahre 1842 zeigte Schiel[1]), daß diese Radikale eine ganz einfache regelmäßige Reihe bilden, und daß die entsprechenden Alkohole in ihren Eigenschaften eine entsprechende Regelmäßigkeit zeigen. „Wenn man“, sagt er, „die Kohlenwasserstoffverbindung C_2H_2 (CH_2), wo H ein Äquivalent Wasserstoff bedeutet, mit R bezeichnet, so ist

R_1H = Methyl	R_5H = Amyl
R_2H = Äthyl	$R_{16}H$ = Cetyl
R_3H = Glyceryl	$R_{24}H$ = Cerosyl.“
R_4H = ?	

Er zeigte weiter, daß die Siedepunkte der Oxydhydrate der Radikale (bis zum Amyl) mit jedem R um 18° zunehmen, und sprach den Gedanken aus, daß sich in der organischen Chemie noch andere ähnliche Reihen aufstellen lassen. Die Beobachtung, daß die Äthylverbindungen 18° höher sieden als die Methylverbindungen hatte Kopp schon im Jahre vorher gemacht.

Kurz nachher hat Dumas[2]) nachgewiesen, daß die fetten Säuren sich in eine ähnliche Reihe ordnen lassen, in der jedes Glied sich von der folgenden durch C_2H_2 (CH_2) unterscheidet. Die von ihm aufgestellte Reihe fängt mit der kohlenstoffreichsten Säure (Margarinsäure, $C_{34}H_{68}O_4$) an und schließt mit der Ameisensäure ($C_2H_4O_4$). Sie umfaßt also 17 Säuren, von denen 9 damals bekannt waren, und sie verknüpft, wie er sagt, „durch ganz unvorhergesehene Fäden die Margarinsäure mit der ihr scheinbar am entferntesten stehenden Säure, der Ameisensäure“. Er findet auch wahrscheinlich, daß die „Stufenleiter“ bei der Margarinsäure noch nicht ihr Ende erreicht hat und bemerkt, daß die Schmelzbarkeit in dem Grade zunimmt, als man sich der Ameisensäure nähert. „Es ist“, sagt er, „von großem Interesse, nicht allein diese Reihe zu vervollständigen und die physikalischen Eigenschaften der Körper, welche sie einschließt, zu vergleichen, sondern auch zwischen den Alkoholen, den Äthern, und den diesen verschiedenen Säuren entsprechenden Kohlenwasserstoffen Vergleichungen anzustellen.“

Gerhardt hat dann diese Beziehungen als für alle organischen Verbindungen gültig ausgesprochen. Er nannte die gleichartigen Verbindungen, welche sich durch C_2H_2 (CH_2) oder nC_2H_2 (nCH_2) unterscheiden, homolog, während die unähnlichen Körper, die

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **43**, 107.
[2]) Compt. rend. **15**, 935.

auseinander entstehen, als heterolog bezeichnet wurden. Für die homologen Reihen stellte er allgemeine Formeln auf, z. B. für die Reihen der fetten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ usw. Er führte diese Reihen als Grundlage der Klassifikation der organischen Körper ein.

In seinem Lehrbuche spricht er sich über diesen Gegenstand wie folgt aus: „Alles Streben der Chemiker sollte darauf hinausgehen, diese Reihen zu ordnen, sie zu erweitern, unter sich zu verbinden und auf diese Weise Gesetze ausfindig zu machen, deren Kenntnis allein mit Gewißheit die Erscheinungen vorauszusehen gestattet.“ Er veranschaulicht diese Ideen durch folgendes Beispiel: „Legt man ein Spiel Karten so auf den Tisch, daß in die erste vertikale Reihe alle Karten von derselben Farbe, und parallel mit diesen in andere vertikale Linien die gleichen Karten der anderen Farben kommen, so finden sich alle Karten in zwei verschiedenen Reihen plaziert. Die Karten von gleicher Farbe aber von verschiedenem Werte, die in vertikaler Richtung gelegt sind, bilden eine Reihe von unähnlichen Körpern, die auseinander entstehen (heterologe Reihen); die Karten von verschiedener Farbe aber gleichem Werte, die sich in horizontaler Richtung befinden, bilden eine Reihe ähnlicher Körper, die aber verschiedenen Generationen angehören (homologe Reihen). Dieses einfache Beispiel ist das Bild der chemischen Klassifikation. Fehlt eine Karte in dem Spiel, so ist ihr Platz dennoch genau bezeichnet, und ein jeder kann sich von derselben, ohne sie je gesehen zu haben, eine genaue Vorstellung machen. Ebenso ist es in der organischen Chemie.“

Das Aufsuchen neuer Verbindungen, sei es in der Natur, sei es künstlich, wurde in der Tat, nach Entdeckung der Homologie, viel planmäßiger betrieben als vorher, und die neuentdeckten Stoffe, welche vorhandene Lücken in den homologen und heterologen Reihen ausfüllen, vermehrten sich ins Ungeahnte.

VIII.

Entdeckung und Untersuchung einzelner Verbindungen und Körpergruppen in den Jahren 1831—1850. Die ersten physikalisch-chemischen Untersuchungen in der organischen Chemie.

„Die organische Chemie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge.“
Wöhler an Berzelius (1835).

Die Periode, welche die letzten Kapitel umfassen, oder die Zeit vom Anfang der dreißiger bis zum Ende der vierziger Jahre stellt nicht nur in theoretischer Hinsicht einen wichtigen Entwickelungsabschnitt in der Geschichte der organischen Chemie dar, sondern zeichnet sich auch durch eine intensive Tätigkeit aus, die diesen Teil der Chemie mit einem wertvollen empirischen Material neuer Verbindungen und Verbindungsklassen bereichert hat. Nur insoweit, als die Untersuchungen einen unmittelbaren Einfluß auf die theoretische Anschauungsweise ausgeübt haben, sind sie im vorhergehenden beachtet worden. Eine kurze Übersicht der auch in anderer Hinsicht wichtigeren Entdeckungen und Neuschöpfungen im Bereiche der organischen Chemie darf indessen in einer Darstellung der Gesamtentwickelung dieses Wissensgebietes nicht fehlen. Während der jetzt vorliegenden Periode wurde in der Tat die erste Bekanntschaft mit zahlreichen, mehr oder weniger typischen Verbindungen gemacht, die später große Bedeutung für die Entwickelung der organischen Chemie erhielten. Die Übersicht, welche hier gegeben wird, schließt sich derjenigen an, die sich auf die drei ersten Dezennien des Jahrhunderts bezieht (s. Kapitel IV).

Wie in der vergangenen Zeit, trat das Streben, neue einheitliche Substanzen aus den organischen Naturprodukten zu isolieren und zu bereiten, immer noch stark hervor, und die organische Chemie ist während der dreißiger und vierziger Jahre reich

an neuen Untersuchungen solcher Art. Aber auch die chemischen Kunstprodukte wurden immer zahlreicher. In dem Bemühen, neue derartige Körper darzustellen, vor allem auf dem von der Substitutionstheorie angewiesenen Wege, war mancher geneigt, eine falsche Richtung innerhalb der organischen Chemie zu sehen, deren Gebiet vor allem das der organischen Natur war. Namentlich Liebig klagte über diese „unnützliche Richtung" in der organischen Chemie. Diese Sorgen waren jedoch unbegründet, wenn auch für den Augenblick begreiflich. Die Produkte der organischen Natur haben sowohl damals als später seitens der Chemiker besonderes Interesse beansprucht, aber für das Studium derselben war die Kenntnis der künstlichen organischen Verbindungen durchaus notwendig, deren Zusammensetzung meistens leichter zu erforschen und deren chemische Veränderungen leichter zu verfolgen gewesen waren. „Wissenschaften", sagt Göthe, „entfernen sich im ganzen immer vom Leben und kehren nur durch einen Umweg dahin zurück." Auch in dem oben angeführten speziellen Sinne, auf dem engen Gebiete der organischen Chemie, hat sich diese Wahrheit bewährt.

Von den Untersuchungen aus dieser Zeit, welche sich auf Alkohole, Äther und ihnen nahestehende Verbindungen bezogen, sind die von größerer Bedeutung schon bei der Schilderung der ersten Entwickelung der Radikaltheorie erwähnt worden. Die wichtigste Bereicherung lieferten die Arbeiten von Dumas und Péligot [1834 [1])] über den früher nur in nicht ganz reiner Form gekannten Holzgeist, „dieses merkwürdige, dem Weingeist so ähnliche Produkt" und seine Abkömmlinge. Sie stellten die richtige Zusammensetzung desselben als ein Hydrat des einfachsten Kohlenwasserstoffs (Methylenhydrat oder Methylalkohol) fest und erkannten die Analogien zwischen dieser Verbindung und dem Weingeist — eine der wichtigsten Analogien, mit deren Kenntnis die organische Chemie je bereichert worden ist. Sie entdeckten den gasförmigen Methyläther („erstes Methylenhydrat"), der sich isomer mit gewöhnlichem Alkohol erwies, und stellten weiter das Methylchlorid, Methyljodid, salpetersaures Methyl, neutrales und saures schwefelsaures Methyl (Methylschwefelsäure), sowie die Äther dieses Alkohols mit organischen Säuren dar. Dumas und Peligot haben auch nachgewiesen, daß Ameisensäure bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 58, 5.

Unter den Derivaten des Weingeistes waren namentlich die Schwefelsäureester, die Äthylschwefelsäure (Ätherschwefelsäure) und das neutrale Sulfat (das frühere Weinöl), welche eine Rolle in den Theorien spielten und auch für die Erklärung der Ätherbildung wichtig waren, Gegenstand der Untersuchung seitens verschiedener Forscher (Liebig und Wöhler, Marchand, Regnault, Woskressensky). Die Äthylphosphorsäure (Weinphosphorsäure) wurde von Pelouze und Liebig (1833) näher untersucht und der Chlorkohlensäureäther wurde von Dumas (1834) dargestellt.

Die Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure, welche schon früher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hatte, war auch während der jetzt in Frage stehenden Periode Gegenstand verschiedener Arbeiten und Erklärungen, die zum Teil mit denen über die Ätherschwefelsäure zusammentrafen. Das an diese Reaktion geknüpfte Interesse war nicht nur durch den Äther selbst bedingt, sondern man sah ein, daß die Ätherbildung „sich auch mittels großer Analogien an andere theoretische Fragen reiht, deren Lösung von der Feststellung des Verlaufs dieser Reaktion abhängt“. Der Alkohol wurde, wie schon erwähnt, als das Hydrat des Äthers aufgefaßt und die Reaktion war also mit einem Wasserverlust des ersteren verbunden. Wasserentziehende Mittel waren aber bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Andererseits war bekannt, daß eine geringe Menge Schwefelsäure große Mengen Alkohol in Äther überführen kann. Mitscherlich sprach die Meinung aus, daß die Schwefelsäure hier eine Kontaktwirkung ausübe, wie Hefe auf den Zucker, daß also der Prozeß katalytischer Art sei, und Berzelius schloß sich dieser Ansicht an. „Deine Abhandlung über die Bildung des Äthers“, schrieb er, „enthält einen trait de lumière, der Licht über vieles verbreitet. Sie scheint mir ein Meisterstück zu sein.“ Liebig (1834) untersuchte den Gegenstand genauer und gelangte zu der Ansicht, daß die zunächst gebildete Ätherschwefelsäure bei 125 bis 140° in Äther, Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure zerfalle. Letztere verbindet sich dann mit einem Teil des vorher gebildeten Wassers zu Schwefelsäurehydrat, welches mit dem zufließenden Alkohol wieder Ätherschwefelsäure gibt, und so setzt sich die Reaktion fort. Gegen diese Auffassung wurden Einwände gemacht, sie konnten aber in befriedigender Weise beantwortet werden. Daß aber die ganze Grundlage dieser Theorie nicht richtig war, bewies Graham (1850), indem er fand, daß die reine Äthylschwefelsäure für sich erhitzt keinen Äther

liefert, weshalb ihre Bildung „kein zum Hervorbringen von Äther nötiger Abschnitt zu sein scheint“. Er nahm daher, wie Mitscherlich, eine Kontaktwirkung an, welches nach Liebig keine Erklärung, sondern nur ein anderer Ausdruck für die „nackte Tatsache war, daß Alkohol in Äther und Wasser zerlegt wird“. Die schließliche richtige Erkenntnis des Vorganges ergab sich aus den Untersuchungen Williamsons (1851) (s. Kapitel IX).

Außer dem Methyl- und Äthylalkohol waren in den dreißiger Jahren noch zwei andere dieser Körperklasse zugehörige Verbindungen bekannt. Schon Chevreul hatte bei seinen Untersuchungen über die Fette aus dem Walratfett einen neutralen Körper erhalten, den er Äthal nannte. Derselbe wurde von Dumas und Péligot (1836) näher untersucht, als Alkohol erkannt und als Cetenhydrat (Cetylalkohol) bezeichnet. Wichtiger war die Auffindung eines einfacher zusammengesetzten neuen Alkohols aus dem Kartoffelfuselöl. Durch fraktionierte Destillation gelang es Dumas (1834), daraus einen neutralen Körper, $C_{10}H_{12}O_2$ ($C_5H_{12}O$), abzuscheiden, dessen Zusammensetzung eine Beziehung zu den Alkoholen vermuten ließ. Er war aber der Ansicht, daß der Körper mit dem Campher und den ätherischen Ölen verwandt sei. Die chemische Natur desselben wurde von Cahours[1]) (1839) festgestellt. Er sprach ihn als einen mit dem gewöhnlichen Alkohol „isomorphen Alkohol“ an, „welcher der interessanten Reihe angehört, die den Alkohol, den Holzgeist und das Äthal in sich schließt“. Seine weiteren Untersuchungen, sowie die von Dumas und Stas (1840), welche den Alkohol in Valeriansäure überführten, und die von Balard (Gewinnung des entsprechenden Äthers, 1844) brachten den vollen Beweis dafür bei. Cahours nannte den neuen Alkohol „Amilenhydrat“ (Amylalkohol), weil er aus einem Branntwein gewonnen wurde, der aus Stärke (Amylum) enthaltenden Stoffen dargestellt war.

Wie sehr man sich der Wichtigkeit dieser Klasse von Verbindungen bewußt war, zeigt folgende Äußerung in einer Abhandlung von Dumas und Stas: „Die Erkenntnis eines Alkohols bereichert die organische Chemie mit einer Reihe von Verbindungen, denen vergleichbar, welche der Mineralchemie aus der Entdeckung eines neuen Metalles zuwachsen.“

Auch unsere ersten Kenntnisse über die den Alkoholen nahe stehenden Aldehyde und Ketone stammen aus dieser Zeit.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **30**, 288.

Aus dem von Döbereiner durch Destillation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnenen „Sauerstoffäther" (S. 54) und aus der von demselben erhaltenen ähnlichen Flüssigkeit bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol isolierte Liebig[1]) [1835] den stechend riechenden, äußerst flüchtigen Bestandteil, den später so wichtig gewordenen Aldehyd, $C_4 H_8 O_2 (C_2 H_4 O)$. Der Sauerstoffäther erwies sich als ein Gemisch verschiedener Verbindungen, und die zweitgenannte Flüssigkeit als ein Gemenge von Acetal und Aldehyd. Liebig zeigte, daß Aldehyd ein allgemeines Oxydationsprodukt des Alkohols ist und sah in ihm ein Zwischenprodukt bei dem Übergang des Alkohols in Essigsäure. Das schon von Döbereiner beobachtete Aldehydammoniak wurde von Liebig rein dargestellt und als ein Produkt, das sich zur Abscheidung des Aldehyds gut eignet, erkannt. Das Metaldehyd wurde zuerst von Liebig, das Paraldehyd von Fehling erhalten und unter dem Namen „Elaldehyd" beschrieben (1838).

Der Aldehyd war ein neuer Typus in der organischen Chemie, entstanden aus Alkohol durch Verlust zweier Wasserstoffatome und gekennzeichnet durch seine leichte Oxydierbarkeit und seinen Übergang in eine entsprechende Säure. Die Darstellung des einfachsten Aldehyds, des Aldehyds des Methylalkohols (Formaldehyd), hat den Anstrengungen der Chemiker während Dezennien getrotzt. Der Aldehyd des Amylalkohols, Valeral genannt, und der des Butylalkohols, Butyral, wurden von Chancel (1844) gewonnen. Ein schon früher bekannter Aldehyd war Akrolein. Bei der trockenen Destillation der Fette hatte man schon lange die Bildung eines flüchtigen Stoffes mit stechendem Geruch beobachtet. Hess schloß aus einigen Reaktionen, daß diese Verbindung Aldehyd sei, was indessen von Berzelius, der sie Akrolein nannte, bestritten wurde. Eine genauere Untersuchung des Körpers wurde von Redtenbacher (1843) ausgeführt. Er fand, daß die Verbindung sich aus dem Glycerin der Fette, nicht aus den Fettsäuren, bildet, und zwar durch Austritt von Wasser, weshalb es am leichtesten durch Glycerin selbst (Erhitzen mit saurem Kaliumsulfat) gewonnen wird. Für das Akrolein ermittelte er die Zusammensetzung $C_6 H_8 O_2$ ($C_3 H_4 O$), charakterisierte es als einen Aldehyd und stellte die entsprechende Säure, Akrylsäure, dar. Auch ein anderer Aldehyd, das Önanthol, $C_7 H_{14} O$, wurde unter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 133.

den Produkten eines Fettes, des Ricinusöls, aufgefunden (Bussy, 1846, Tilley, 1848).

Der schon lange bekannte „Essiggeist" oder Aceton, welches bei der Destillation der essigsauren Salze entsteht, war in den dreißiger Jahren Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker. Liebig und Dumas ermittelten (1832) seine richtige Zusammensetzung, $C_6H_{12}O_2$ (C_3H_6O). Reichenbach nannte diese Verbindung „Mesit" und Kane, welcher dasselbe als einen Alkohol ansah, Mesitylalkohol. Durch die Untersuchungen des letztgenannten wurden mehrere Derivate des Acetons bekannt. Er stellte auch das Mesityloxyd und das Mesitylen durch Behandlung des Acetons mit Schwefelsäure dar. Chancel betrachtete das Aceton als eine gepaarte Verbindung von Aldehyd und Methylen, C_2H_4O, CH_2. Williamson hat es richtig als Acetylmethyl bezeichnet. Auch das Aceton erwies sich als Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen, die in genetischer Beziehung zu den Säuren standen. Durch trockene Destillation der fettsauren Salze wurden nämlich verschiedene Homologe desselben gewonnen, so aus buttersaurem Kalk das Butyron (Chancel) und aus valeriansaurem Kalk das Valeron (Löwig).

Auch betreffs der einbasischen Fettsäuren wurden während dieser Periode wichtige Entdeckungen und Beobachtungen gemacht. Außer Essigsäure und Ameisensäure waren am Anfang der dreißiger Jahre nur die von Chevreul aus den Fetten isolierten Säuren bekannt, unter diesen die Buttersäure. Die letztgenannte wurde von mehreren Chemikern untersucht, unter anderen von Pelouze (1843), der die Bildung dieser Säure bei der sogenannten Milchsäuregärung des Zuckers beobachtete und ihre Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ richtig ermittelte. Redtenbacher (1846) wies im Johannisbrot das Vorkommen einer Säure nach, welche er als identisch mit der Buttersäure aus den Fetten betrachtete. Weit später wurde sie als eine mit der gewöhnlichen Buttersäure isomere Säure, Isobuttersäure, erkannt. Aus den Gärungsprodukten des unreinen weinsauren Kalks hatte Nöllner (1841) eine Säure abgeschieden, die als Pseudoessigsäure oder Butteressigsäure bezeichnet wurde (Nicklés). Berzelius erklärte diese Säure für ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Zucker, Gummi, Stärke u. a. hatte Gottlieb (1844) eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_6O_2$ gewonnen, welche er, wegen ihrer vermuteten nahen Beziehung zu Aceton, Metacetonsäure nannte. Redten-

bacher, dem die nahe Übereinstimmung in der Zusammensetzung mit der Akrylsäure aufgefallen war, erhielt sie aus Glycerin durch Gärung. Dumas, Malaguti und Leblanc (1848) bewiesen die Identität der Metacetonsäure mit der Butteressigsäure und nannten sie Propionsäure (aus πϱοτον πιον, das erste Fett), weil sie die einfachste Säure war, „welche fettartig sich anfühlende Salze gibt". Die Propionsäure füllte die Lücke zwischen Essigsäure und Buttersäure aus. Kurz danach erhielten Kolbe und Frankland[1]) die Säure synthetisch aus Äthylcyanid, $C_2H_5(CN)$, bei Einwirkung von Alkali. Es war dies die erste Synthese einer Carbonsäure aus dem entsprechenden Nitril, eine Reaktion, die außerordentlich wichtig wurde. Schon vor der Propionsäure war die nächste Homologe der Buttersäure, die Baldriansäure oder Valeriansäure, von Trommsdorf (1832) aus der Wurzel des Baldrians isoliert worden und eine mit dieser identische Säure erhielt Dumas durch Oxydation des Amylalkohols. Aus dem Ricinusöl gewann Tilley durch Oxydation eine Säure $C_7H_{14}O_2$, die er Önanthylsäure nannte, weil er sie mit einer in dem Weinfuselöl (Önanthäther) vorkommenden Säure als verwandt betrachtete. Weiter stellte Redtenbacher (1846) aus Ölsäure durch Oxydation eine zu dieser Reihe gehörende Säure, $C_9H_{18}O_2$, dar, die auch aus dem Pelargoniumöl isoliert und deswegen als Pelargonsäure bezeichnet wurde.

Unter den flüchtigen Säuren aus dem Butterfett hatte Chevreul außer Buttersäure zwei Säuren isoliert, die er Capronsäure und Caprinsäure nannte. Ihre richtige Zusammensetzung, nämlich $C_6H_{12}O_2$ und $C_{10}H_{20}O_2$ wurde von Lerch festgestellt, welcher hier noch eine neue Fettsäure, $C_8H_{16}O_2$, fand, deren Zusammensetzung zwischen derjenigen der beiden genannten Säuren lag, und die er deswegen Caprylsäure nannte. Eine mit der Capronsäure gleich zusammengesetzte und mit derselben als identisch betrachtete Säure erhielten Kolbe und Frankland (1848) aus Cyanamyl. Die Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, wurde von Marsson (1842) aus Lorbeerfett gewonnen und von ihm Laurostearinsäure genannt. Aus dem Muskatfett isolierte Playfair die Myristinsäure (1841), während Fremy und Stenhouse (1840) aus dem Palmöl die Palmitinsäure darstellten, deren Zusammensetzung, $C_{16}H_{32}O_2$, H. Schwarz richtig ermittelte. Daß die von Chevreul beschriebene Margarinsäure keine selbständige Säure, sondern ein

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 269.

Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure war, wurde durch die später ausgeführten Untersuchungen von Heintz (1852—1855) über die Fette klargelegt. Durch die bemerkenswerten Untersuchungen Brodies über die Wachsarten (1849) wurden die (unreine) Cerotinsäure und der Melissyl- oder Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, entdeckt, welch letzterer beim Schmelzen mit Kali die Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, gab, die kohlenstoffreichste in dieser Reihe.

In bezug auf diese Säuren ist noch zu erwähnen, daß die Untersuchungen Kolbes über die Elektrolyse der Fettsäuren, welche zur Spaltung derselben in Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure führten (siehe Kapitel IX), am Ende der vierziger Jahre angefangen wurden. Andererseits waren die Säuren nicht nur durch Oxydation, sondern auch synthetisch durch Gewinnung aus den Cyaniden der Alkoholradikale (Nitrile) in Beziehung zu den Alkoholen gebracht worden. Die Fettsäurereihe, welche mit der Ameisensäure beginnt und an deren Spitze die Melissinsäure stand, bildete zu dieser Zeit die vollständigste unter den homologen Reihen. Ein Fachgenosse dieser Zeit (Gossleth) äußerte 1850: „Mit den Alkoholen durch die Aldehyde und durch die Nitrile verwandt, und auf der anderen Seite mit dem Grubengas und seinen Homologen, sowie mit der täglich sich mehrenden Familie der Acetone zusammenhängend, verbreitet sich diese Gruppe in vielfältigster Verzweigung über ein weites Feld, auf welchem wir mit fast allen Verbindungen zusammentreffen, die in der Entwickelung der Wissenschaft eine Rolle gespielt haben.“

Untersuchungen über die Ölsäure, namentlich von Gottlieb (1846), ergaben, daß sie die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ besitzt und also einer Reihe von wasserstoffärmeren Säuren, als die oben genannten, angehört. Das Anfangsglied dieser Reihe war die schon erwähnte, aus Akrolein gewonnene Akrylsäure, $C_3H_4O_2$. Eine dritte hierhergehörige Säure wurde von Buchner jun. (1842) aus der Angelikawurzel isoliert, nämlich die Angelikasäure, die sich der Valeriansäure sehr ähnlich verhielt, aber die wasserstoffärmere Formel $C_5H_8O_2$ besitzt.

Das Verhalten der Fette bei der Oxydation mit Salpetersäure war Gegenstand der Untersuchungen von Laurent (1837), Bromeis (1840) und Schlieper (1849), welche zur Entdeckung einer Anzahl zweibasischer Säuren führten, wie Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, und Azelainsäure, $C_9H_{16}O_4$. Ihnen schließt sich die früher bekannte, von Arppe (1848) eingehend unter-

suchte Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, sowie die von Redtenbacher bei der Destillation der Fette erhaltene Sebacinsäure, $C_{10}H_{20}O_4$ (früher schlichtweg „Fettsäure" genannt) an. Alle diese Säuren gehören zu derselben Reihe wie Oxalsäure und Bernsteinsäure, die also schon am Ende der vierziger Jahre gut vertreten war.

Von der Milchsäure ist hier zu erwähnen, daß ihre Eigentümlichkeit und Zusammensetzung, $C_6H_{12}O_6$ $(C_3H_6O_3)$ von Liebig und Mitscherlich (1833) festgestellt wurde. Eingehend untersuchte sie Pelouze[1]) (1845), welcher verschiedene Derivate der Säure (Lactid, Lactamid u. a.) darstellte. Liebig hat das Vorkommen der Milchsäure in der Fleischflüssigkeit sicher nachgewiesen (1847) und einige Verschiedenheiten bei den Salzen dieser Fleischmilchsäure und der gewöhnlichen durch Gärung erhaltenen Säure beobachtet. Engelhardt bestätigte dies und gelangte zu Resultaten, „welche die Existenz zweier isomerer Formen der Milchsäure wahrscheinlich machen oder vielleicht in der ein- und zweibasischen Natur dieser Säure ihre Erklärung finden". Die Bildung des Aldehyds bei der Oxydation der Milchsäure war beobachtet worden. Strecker vermutete, daß die Verhältnisse hier wie bei der Mandelsäure liegen, die aus Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhalten worden war. Es gelang ihm in der Tat 1850, die Säure synthetisch zu gewinnen, zwar nicht direkt aus Aldehyd, aber auf einem Umwege. Aus Aldehyd, Ammoniak und Blausäure erhielt er eine dem Glycocoll entsprechende Amidoverbindung, die er Alanin nannte. Durch salpetrige Säure (Pirias Reaktion, s. unten) wurde das Alanin in eine Milchsäure übergeführt, die mit der durch Gärung erhaltenen vollkommen übereinstimmte. Nach diesem Ergebnis schien es ihm bestätigt, „daß die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure und Aldehyd ist".

Von den Pflanzensäuren wurden während dieser Periode besonders die Äpfelsäure und die Citronensäure eingehender untersucht und die erste als zweibasisch, die letztere als dreibasisch erkannt. Eine wichtige Umwandlung der Äpfelsäure war ihr von Dessaignes (1849) beobachteter, von Liebig bestätigter Übergang in Bernsteinsäure bei freiwilliger Zersetzung bzw. Gärung ihres Kalksalzes. Hierdurch wurde die nahe Beziehung dieser Säuren zueinander erwiesen. Die bei der Trockendestillation der Äpfelsäure gebildete schon genannte Pyroäpfelsäure (S. 53) wurde von Pelouze

[1]) Ann. Chem. Pharm. **53**, 112.

(1834) genauer untersucht und als aus zwei Säuren, Maleinsäure und Paramaleinsäure, bestehend erkannt, welche beide nach der Formel $C_4H_4O_4$ zusammengesetzt sind. Demarcay zeigte, daß die letztere identisch mit der im Erdrauch (*Fumaria*) vorkommenden Säure, Fumarsäure, ist. Bei späteren Untersuchungen erwies es sich, daß die zwischen diesen Säuren vorkommende Isomerie von ganz besonderer Art ist, und die Erklärung derselben stellte die Bemühungen der Forscher auf manche harte Probe, ehe sie endgültig klargelegt war.

Die verwickelten Verhältnisse bei der Destillation der Citronensäure wurden durch Untersuchungen von Baup (1836) und Crasso (1840) einigermaßen klargestellt. Sie fanden, daß außer der Pyrocitronensäure von Lassaigne hierbei noch zwei andere Säuren entstehen. Die letztgenannte wurde „Citricinsäure", die zwei anderen „Citribin-" und „Citridinsäure" genannt. Die zunächst entstehende Citridinsäure erwies sich mit der im Pflanzenreich vorkommenden Aconitsäure als identisch und sie ging bei weiterer Destillation in die zwei anderen über, die jetzt den Namen Itaconsäure und Citraconsäure erhielten, beide nach der Formel $C_5H_6O_4$ zusammengesetzt. Die letztere ließ sich, wie Gottlieb (1851) fand, in eine dritte isomere Säure, Mesaconsäure, überführen. Diese Säuren wurden als Brenzcitronensäuren bezeichnet, und zwei von ihnen standen, wie sich später herausstellte, in ähnlicher Beziehung zueinander wie Fumar- und Maleinsäure.

Die Zuckerarten und andere Kohlenhydrate waren zu dieser Zeit Gegenstand verschiedener Untersuchungen, unter denen besonders die von Péligot zu erwähnen sind, die aber in chemischer Hinsicht wenig Neues brachten. Die wichtigste Entdeckung auf diesem Gebiete war die der Schießbaumwolle (Nitrocellulose, Pyroxylin) durch Schönbein (1846), welche natürlich das lebhafteste Interesse der Chemiker erregte. Im gleichen Jahre wurde auch das Nitroglycerin, „das zündende Glycerin", von Sobrero aufgefunden.

Unter den Fortschritten in bezug auf Stickstoffverbindungen, welche im Zusammenhang mit den oben behandelten Körpergruppen stehen, ist zunächst zu erwähnen, daß Dumas bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die Ammoniumsalze bzw. Amide der Fettsäuren die Säurenitrile erhielt. Dieselben erwiesen sich als identisch mit den Cyanverbindungen der Alkoholradikale, also Acetonitril identisch mit Methylcyanid. Als allgemeine Darstellungsweise der Säureamide war die Einwirkung

von Ammoniak auf die Säureester erkannt worden. Nachdem Cahours (1849) in dem Phosphorchlorid ein Mittel gefunden hatte, Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen und mit Hilfe desselben die reaktionsfähigen Säurechloride gewonnen hatte, wurden auch diese zur Darstellung der Amide benutzt. Das Urethan war schon früher (Dumas, 1833) durch Umsetzung zwischen Chlorkohlensäureester und Ammoniak erhalten worden.

Als Amidverbindungen erwiesen sich auch das Asparagin und der Leimzucker. Die Zusammensetzung des erstgenannten wurde von Liebig ermittelt und Piria gelang es, dasselbe mit salpetriger Säure in Äpfelsäure überzuführen, weshalb es als das Amid dieser Säure angesehen wurde. Der schon 1820 entdeckte Leimzucker war in reinem Zustande aus Hippursäure (von Liebig aus Pferdeharn isoliert) gewonnen (Dessaignes, 1846) und wurde von Mulder und Horsford eingehend untersucht. Der letztgenannte gab ihm den Namen Glycocoll und versuchte die Frage zu beantworten, ob es eine Säure, eine Base oder ein Salz wäre? Auf Grund seiner Untersuchungen gab er die Antwort, daß es gleichzeitig Säure, Base und Salz sei. Der Körper wurde also als erste Amidosäure charakterisiert. Strecker führte das Glycocoll (1848) mittels salpetriger Säure in eine neue Säure, die Glycolsäure, über.

Eine mit großen Schwierigkeiten verbundene wahrhaft klassische Arbeit war die von Liebig und Wöhler über die Harnsäure (1838—1841), welche für die ganze Gruppe der hierhergehörigen physiologisch wichtigen Verbindungen grundlegend war. Sie stellten eine große Anzahl Derivate dieser Säure dar, die sich um das Alloxan und die Parabansäure gruppierten.

Am Ende unseres Zeitabschnittes wurde von Wurtz die epochemachende Entdeckung der flüchtigen Alkoholbasen (Methylamin, Äthylamin usw.) gemacht. Hierdurch eröffnete sich nicht nur der Forschung ein ganz neues Gebiet, sondern die Entdeckung wurde auch in rein theoretischer Hinsicht von größter Bedeutung. Diese Arbeit, sowie die bald darauf veröffentlichten klassischen Untersuchungen A. W. Hofmanns über die substituierten Ammoniake und Ammoniumbasen werden im nächsten Kapitel besprochen.

Die Bekanntschaft mit Körpern, in welchen der Sauerstoff in den Alkoholen, Äthern usw. durch Schwefel ersetzt ist, wurde durch Zeises Entdeckung der von ihm als Mercaptan bezeichneten Verbindung eingeleitet (1833). Seine Zusammensetzung als das dem Alkohol entsprechende Sulfhydrat wurde im folgenden

Jahre von Liebig erkannt (s. S. 79). Das dem Äther analoge Äthylsulfid wurde zu gleicher Zeit von Döbereiner dargestellt und von Regnault näher untersucht. Die hier befolgten Darstellungsmethoden, Einwirkung von Äthylschwefelsäuren, Kalium oder Äthylchlorid auf Kaliumsulfhydrat bzw. Kaliumsulfid erwiesen sich als allgemein anwendbar zur Gewinnung derartiger Verbindungen. Der Hauptbestandteil des Knoblauchöles wurde von Wertheim (1844) als Allylsulfid erkannt. Dieser Körper war der erste bekannte Vertreter der Allylverbindungen. Die nahen Beziehungen zwischen dieser Verbindung und dem Senföl, welches sich später als Allylthiocyanat erwies (Will), wurden auch von Wertheim nachgewiesen. Der Name „Senföle" wurde später auf die ganze Gruppe der Thiocyanate übertragen.

Eine umfassende Körpergruppe ist in der vorstehenden Zusammenstellung unberührt gelassen, nämlich die Stoffe, welche später unter dem Gesamtnamen aromatische Verbindungen zusammengefaßt wurden, und worunter man anfangs gewisse im Pflanzenreich vorkommende aromatisch riechende Substanzen verstand. Eine Erkenntnis der eigenartigen Natur dieser Stoffe war im Anfang der jetzt in Frage stehenden Periode nicht vorhanden. Ihre Abtrennung von den übrigen organischen Verbindungen (als Fettkörper bezeichnet) zu einer besonderen großen Gruppe geschah erst später. Die Einsicht von ihrer inneren Zusammengehörigkeit und ihrem Zusammenhang mit Benzol war jedoch, wenn auch in unbestimmter Form, schon in den vierziger Jahren vorhanden.

Das Studium dieser Körpergruppe begann durch die schon besprochene wichtige Untersuchung Liebigs und Wöhlers über das Bittermandelöl und seine Verwandlungen in dem Jahre 1832 (S. 65). Sie erhielten aus diesem Körper (Benzoylwasserstoff, später Benzaldehyd genannt) durch Oxydation die längst bekannte Benzoesäure. Mitscherlich[1]) war aus besonderen Gründen veranlaßt, diese Säure näher zu untersuchen, und erhielt (1834) beim Erhitzen derselben mit Kalk Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, den er „Benzin" nannte und der sich als identisch mit dem von Faraday beschriebenen „Bicarburet of Hydrogen" (S. 55) erwies. Die Benzoesäure war nach Mitscherlich „Benzinkohlensäure". (Er betrachtete die organischen Säuren überhaupt „als Verbindungen von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure oder einer anderen Oxydationsstufe des Kohlenstoffs".) Liebig hat den

[1]) Ann. Chem. Pharm. 9, 39.

Namen Benzin in Benzol verändert, „weil die Endung auf in zu sehr an Strychnin, Chinin usw. erinnert, an Körper also, mit denen es nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt, und die Endung auf ol die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet". Nach Liebigs Meinung stand jedoch das Benzol „in keiner näheren Beziehung zu Benzoesäure und den Benzoylverbindungen als mit Tran oder Steinkohlen, aus denen es ebenfalls erhalten werden kann" (vgl. S. 68). Wann das Benzol zuerst in dem Steinkohlenteer nachgewiesen worden ist, ist nicht bekannt, aber schon Anfang und Mitte der vierziger Jahre wurde es aus „Steinkohlennaphta" dargestellt. (Leigh, 1842, A. W. Hofmann, Mansfield).

Mitscherlich fand weiter, daß Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol einwirken. Im ersteren Falle erhielt er das Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, im letzteren die Benzolschwefelsäure, $C_6H_6SO_3$. Acht Jahre später (1842) untersuchte Zinin[1]) die Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol und erhielt eine basische Verbindung, die er „Benzidam" nannte. Die volle Bedeutung dieser Entdeckung wurde erst später erkannt, aber Hofmann erzählt, daß „wir alle schon damals fühlten, daß hier eine Reaktion von ungewöhnlicher Tragweite vorlag". Einen ähnlich zusammengesetzten Körper hatte Runge (1834) im Steinkohlenteer aufgefunden und „Kyanol" genannt, und Fritsche hatte (1840) durch Destillation von Indigo mit Kali einen Körper erhalten, dem er den Namen „Anilin" gegeben hatte. Hofmann[2]) zeigte im Jahre 1843, daß alle diese Körper, sowie eine von Unverdorben schon 1826 aus Indigo erhaltene Verbindung, identisch sind. Der letztgenannte Name blieb im Gebrauch. „Es ist gewiß nicht ohne Interesse", schrieb Hofmann, „demselben chemischen Individuum auf so verschiedenen Wegen, in so verschiedenen Revieren der Wissenschaft zu begegnen". Sein Interesse blieb von nun an dauernd an das wichtige Anilin gefesselt. Die umfassenden denkwürdigen Untersuchungen Hofmanns in den folgenden Jahren „Über die Metamorphosen des Indigos" und „Über die flüchtigen organischen Basen" betrafen in erster Linie das Anilin, aus dem eine Menge verschiedener Derivate dargestellt wurden, so die halogensubstituierten Aniline, die für die substitutionalen Anschauungen wichtig wurden, das Nitranilin,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **44**, 283.

[2]) Ebenda **47**, 37.

Carbanilid u. a. Die Anilide (Acetanilid, Oxanilid u. a.) wurden anfangs hauptsächlich von Gerhardt untersucht, der ihre Analogie mit den Säureamiden klarlegte. Schon am Ende der vierziger Jahre gehörte Anilin zu den bestuntersuchten organischen Körpern.

Die ersten Kenntnisse über die Azoverbindungen verdanken wir Mitscherlich und Zinin. Jener entdeckte (1834) das einfachste unter ihnen, das schön rote Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$, welches er bei der Destillation des Nitrobenzols mit weingeistiger Kalilauge erhielt und „Stickstoffbenzid" nannte. Durch Behandlung des Azobenzols mit Schwefelammonium gewann Zinin die Base „Benzidin", die er als ein direktes Reduktionsprodukt des Azobenzols ansah. Das intermediär gebildete Hydrazobenzol wurde erst viel später (1863) von Hofmann isoliert.

Ein anderes einfaches Benzolderivat, welches im Gegensatz zu Anilin saurer Natur ist, wurde von Runge, der den Steinkohlenteer auf seine Bestandteile untersuchte, in diesem (1834) aufgefunden, nämlich die „Kohlenölsäure" oder Carbolsäure. Sie wurde von Laurent (1841) rein erhalten, nach der Formel C_6H_6O zusammengesetzt gefunden und „Phensäure" genannt (wahrscheinlich aus *φαινειν*, leuchten, weil sie in den Nebenprodukten der Leuchtgasfabrikation aufgefunden war). Gerhardt hat dieser Verbindung den Namen Phenol gegeben, um damit auszudrücken, daß sie eine Art Alkohol sei. Die Beziehungen des Phenols zum Anilin wurden klar, als es Hunt und Hofmann (1850) gelang, das letztere durch salpetrige Säure in Phenol zu verwandeln. Auch das Phenol war zu dieser Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, durch welche verschiedene Derivate desselben (Nitrophensäure oder Nitrophenol, Phenolschwefelsäure usw.) dargestellt wurden. Zu denselben gehörte auch die schon lange vorher bekannte, aus Indigo gewonnene Pikrinsalpetersäure oder Pikrinsäure (Trinitrophenol).

Weiter waren Produkte des Pflanzenreiches bekannt, welche einerseits zu Anilin und Phenol, andererseits zu den Benzoylverbindungen in naher Beziehung standen. Die von Fritsche aus Indigo erhaltene Anthranilsäure zerfiel beim Erhitzen in Kohlensäure und Anilin. Die beiden Verbindungen standen also offenbar zueinander in derselben Beziehung wie Benzoesäure zu Benzol. Eine andere zu dieser Zeit entdeckte wichtige Säure war die Salicylsäure. Piria hatte bei Oxydation des Salicins (Glucosid der Salixarten) eine saure, ölige Verbindung erhalten, die er „Salicylwasserstoff" nannte, $C_7H_6O_2$, (Salicylaldehyd), und welche

die größte Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd zeigte. Durch weitere Oxydation ging der Körper in Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, über, gerade wie Benzaldehyd Benzoesäure liefert. Mit dem Salicylaldehyd („salicylige Säure“) identisch erwies sich eine aus Spiräaöl isolierte Verbindung (Spiräasäure). Auch die Salicylsäure selbst war in der Natur aufgefunden worden, zunächst in Gaultheriaöl, wo sie als Methylester vorkommt. Wie Gerhardt fand, spaltet sich die Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol, gerade wie die Benzoesäure in Kohlensäure und Benzol, und die Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin zerfällt. Es war vorauszusehen, daß die Anthranilsäure durch salpetrige Säure in Salicylsäure übergeführt werden konnte, was sich auch bestätigte. Benzoesäure, Salicylsäure und Anthranilsäure standen also in derselben Beziehung zueinander wie Benzol, Phenol und Anilin. Alle die angeführten und mit ihnen zusammenhängenden Verbindungen, welche sechs oder sieben Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, waren also in chemische Beziehung zueinander und zu Benzol gebracht worden. Mit der Anthranilsäure isomer erwies sich die „Benzaminsäure“ (später Metaamidobenzoesäure), welche Zinin (1845) durch Reduktion der Nitrobenzoesäure erhalten hatte.

In dem Steinkohlenteer waren aber auch andere Kohlenwasserstoffe als Benzol nachgewiesen worden, nämlich Toluol, C_7H_8, Cumol, C_9H_{12}, und Cymol, $C_{10}H_{14}$, welche von Mansfield isoliert wurden. Der erstgenannte Kohlenwasserstoff war früher aus dem Harz des Tolubalsams durch Destillation erhalten worden und wurde deswegen Toluol genannt. Diese Kohlenwasserstoffe standen offenbar im Homologieverhältnis zu Benzol und verhielten sich diesem völlig analog. Aus dem Toluol wurde Nitrotoluol erhalten, welches durch Reduktion in eine dem Anilin ganz entsprechende Base Toluidin übergeführt werden konnte. Durch Oxydation des Cymols war eine Säure, Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, gewonnen worden, welche homolog mit der Benzoesäure ist und gleich dieser beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure und Toluol zerfällt. Das Xylol wurde erst später im Steinkohlenteer aufgefunden, war aber 1849 aus rohem Holzgeist erhalten worden (ξυλον, Holz). Die Zusammensetzung des aus Aceton erhaltenen Mesitylens (S. 164), C_9H_{12}, wurde von Hofmann (1848) ermittelt. Isomer mit diesem Kohlenwasserstoff ist das aus Cuminsäure erhaltene Cumol. Cymol war im Römisch-Kümmelöl aufgefunden (Cahours und Gerhardt, 1849) worden.

Eine schon von Laurent im Anfang der dreißiger Jahre durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid und auch direkt aus Naphtalin erhaltene Säure, die er Naphtalinsäure nannte, $C_8H_6O_4$, und für die Marignac, weil sie nicht mehr der Naphtalinreihe angehört, den Namen Phtalsäure einführte, erwies sich auch als ein Benzolderivat. Sie zerfällt nämlich beim Erhitzen mit Kalk in Kohlensäure und Benzol. Eine mit der Phtalsäure isomere Säure, Terephtalsäure, fand Cailliot (1847) bei der Oxydation des Terpentinöles.

Durch Oxydation der Chinasäure erhielt Woskresensky[1]) (1836) eine eigentümliche, gelb gefärbte Verbindung, die er „Chinoyl" nannte, das spätere Chinon, $C_6H_4O_2$, der Grundtypus einer Klasse von Benzolverbindungen, die von besonderer theoretischer und praktischer Bedeutung wurden. Es wurde zuerst von Wöhler (1844) näher untersucht, der seine auffallenden äußeren Eigenschaften hervorhob. Durch Reduktion des Chinons erhielt er das Hydrochinon, $C_6H_6O_2$, welches schon früher von Caventou und Pelletier bei der trockenen Destillation der Chinasäure gewonnen war. Eine mit diesem isomere Verbindung, das Brenzcatechin, welches bei trockener Destillation von Catechin entsteht (Reinsch), war von Zwenger näher untersucht worden (1841).

Aus dem Zimtöl, Storax, Perubalsam u. a. waren Körper gewonnen worden, die gleichfalls den „aromatischen Substanzen" zugehören und typische Träger des „Pflanzenaroma" sind. Die Zimtsäure wurde anfangs mit der Benzoesäure verwechselt. Nachdem aber Dumas und Péligot (1834) in dem Zimtöl eine Verbindung kennen gelernt hatten, die sich wie Benzaldehyd verhält und bei der Oxydation Zimtsäure gibt, wurde diese als eine eigentümliche Säure, $C_9H_8O_2$, erkannt, deren Aldehyd das Zimtöl („Cinnamylwasserstoff"), C_9H_8O, ist. Das Styracin in Storax und die ätherischen Substanzen in Tolu- und Perubalsam erwiesen sich als zusammengesetzte Äther der Zimtsäure. Aus dem Storax wurde auch der Kohlenwasserstoff, Styrol, C_8H_8 (Cinnamen), das anfangs für isomer mit Benzol gehalten wurde, isoliert (Simon, 1840). Diesen Verbindungen schließt sich das im Pflanzenreich sehr verbreitete Cumarin, $C_9H_6O_3$, an.

Auch kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe wurden aus dem Steinkohlenteer isoliert, unter diesen das schon erwähnte Naph-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 27, 268.

talin, dessen Zusammensetzung, $C_{10}H_8$, von Laurent ermittelt wurde, der auch verschiedene Derivate desselben darstellte. Gleich dem Benzol konnte es nitriert werden, und das erhaltene Nitronaphtalin durch Reduktion in „Naphtalidam" (Zinin) oder Naphtylamin übergeführt werden. Durch seine Oxydation zu Phtalsäure war das Naphtalin mit dem Benzol in Beziehung gebracht worden. Einen noch kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, hatten Dumas und Laurent aus dem Steinkohlenteer abgeschieden. Derselbe, zuerst als „Paranaphtalin" bezeichnet, wurde später von Laurent näher untersucht und Anthracen genannt.

Neue Substanzen, die noch nicht in Reihen gebracht werden konnten, „corps à sérier", wie sie Gerhardt nannte, wurden in großer Zahl, namentlich aus den chemischen Schatzkammern des Pflanzenreiches, gewonnen. Das Studium der Glycoside nahm mit der Untersuchung des Amygdalins seinen Anfang. Liebig und Wöhler haben 1837 die richtige Zusammensetzung dieser Verbindung ermittelt und ihr Zerfallen in Benzaldehyd, Cyanwasserstoff und Zucker klargelegt. Durch Piria wurde die Zusammensetzung und Natur des Salicins aufgeklärt. Zahlreiche Untersuchungen über ätherische Öle, wobei Terpene und viele andere Verbindungen zutage gefördert wurden, sind in dieser Zeit ausgeführt worden, namentlich von Soubeiran, Gerhardt und Cahours. Auch neue Pflanzenbasen oder Alkaloide wurden aufgefunden, wie Atropin (1831), Berberin (1833), Thebain (1835), Theobromin (1842) u. a. Durch Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kali erhielt Gerhardt (1842) eine Base, die er „Quinolein" nannte, welcher Name von Wöhler in Chinolin umgewandelt wurde. Hofmann fand, daß es mit dem von Runge (1834) aus Steinkohlenteer isolierten „Leucol" identisch ist. Laurent ermittelte die richtige Zusammensetzung dieser später so wichtig gewordenen Base.

Die kurze Übersicht, welche hier über die Entwickelung der Kenntnisse auf dem Gebiete der speziellen organischen Chemie während der Zeit 1831—1850 gegeben worden ist, zeigt, daß diese zwei Jahrzehnte eine fruchtbare Arbeitsperiode darstellen, die sehr reich an Entdeckungen neuer Verbindungstypen war. In der Tat gehen die ersten Kenntnisse von einer großen Anzahl verschiedener Körpertypen der heutigen organischen Chemie auf diese Zeit zurück. Sie ist auch in dieser Hinsicht grundlegend für den weiteren Ausbau der damals noch ganz jungen organischen Chemie gewesen.

Während dieser Periode begegnen wir auch den ersten eigentlich physikalisch-chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, nämlich den im Jahre 1841 angefangenen Untersuchungen Kopps[1]) über das spezifische Gewicht bzw. das spezifische Volumen und die Siedepunkte organischer Verbindungen. Schon im folgenden Jahre konnte er gewisse Regelmäßigkeiten zwischen der Zusammensetzung und den genannten Eigenschaften in gewissen Körpergruppen und Reihen nachweisen. Es zeigte sich, daß eine bestimmte Differenz in der Zusammensetzung bestimmten Veränderungen in bezug auf spezifisches Volumen und Siedepunkt entsprach. Er fand z. B. bei gleichartigen Verbindungen eine Siedepunktserhöhung von 18° (später gab er 19° an) für jeden Zuwachs einer Atomgruppe um CH_2. Ähnliche Beziehungen traten auch in den spezifischen Volumen der homologen Verbindungen hervor. „Die physikalischen Kennzeichen", sagt er, „gewinnen gewiß an Bedeutung, wenn erwiesen ist, daß sie festen Normen folgen; und die Bestimmung dieser Kennzeichen muß an Wichtigkeit und Genauigkeit gewinnen, da man nun die Resultate in vielen Fällen, wo analoge Verbindungen schon untersucht sind, vorausbestimmen kann, und so eine Kontrolle für den Versuch hat." Liebig erkannte den Resultaten der Koppschen Untersuchungen einen großen Wert zu, „insofern sie Mittel an die Hand geben, um die Richtigkeit einer Beobachtung der Prüfung zu unterwerfen, die man vorher nicht hatte". Er machte darauf aufmerksam, daß die künftigen Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften mit mehr Sorgfalt als bis dahin gemacht werden müßten. Denn die, welche vorlagen, „können in keiner Weise vollkommenes Zutrauen in Anspruch nehmen". Tatsächlich trugen die Koppschen Untersuchungen in letztgenannter Hinsicht Früchte.

Die weiteren Untersuchungen Kopps führten zu der Einsicht, daß gleich zusammengesetzte Verbindungen gleiche spezifische Volumen haben und gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Differenz der spezifischen Volumen entspricht (gültig für solche Temperaturen, bei welchen die Dämpfe der Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben). Das spezifische Volumen einer Verbindung wäre also ausgedrückt durch die Summe der spezifischen Volumen (Atomvolumen) ihrer Bestandteile. Demselben Element stehe wesentlich stets dasselbe spezifische Volumen zu. Durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **40**, 173; **41**, 79; **55**, 166 u. a.

die Beobachtung, daß die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 einer Differenz in dem spezifischen Volumen von ungefähr 22 entspricht, wovon die Hälfte auf den Kohlenstoff kommt, und daß äquivalente Mengen Sauerstoff und Wasserstoff sich in flüssigen Verbindungen ohne erhebliche Volumänderung vertreten können, konnte Kopp die Atomvolumina für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnen. Später fand er jedoch, daß das Atomvolumen des Sauerstoffs verschieden groß ist, je nach der Art seines Vorkommens im Molekül, wenn er sich nämlich „in oder außerhalb des Radikals“ (oder, wie wir jetzt sagen, als Carbonyl- oder Hydroxylsauerstoff) befindet (s. weiter unten).

Diese Untersuchungen von Kopp, die noch in den fünfziger Jahren fortgesetzt wurden und die er selbst als „Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften“ rubrizierte, waren, wie schon angedeutet, in zweierlei Hinsicht von Bedeutung für die organische Chemie; einerseits haben sie ein neues Feld für die Forschung eröffnet, die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, andererseits die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit der Bestimmung, und zwar der genauen Bestimmung dieser Eigenschaften gelenkt. „Sie waren den jungen Forschern Vorbilder für den Anbau des Grenzgebietes zwischen Chemie und Physik.“

IX.

Die spätere Entwickelung der Radikaltheorie. Die Typentheorie von Williamson und Gerhardt 1849—1854.

„Es ist sehr merkwürdig, daß die zwei Theorien, welche früher gegeneinander standen, nun zu einer einzigen zusammenzufließen scheinen, welche alle Erscheinungen im Sinne beider Auffassungen erklärt." Liebig.

Der Begriff „chemischer Typus" war eine Frucht der Substitutionstheorie, die in das unitarische System mündete. Der Radikalbegriff wieder hatte seine Wurzel in der dualistischen Anschauungsweise. Sie stellten aber nicht unvereinbare Gegensätze dar, auch wenn sie während der Zeit, die wir jetzt geschildert haben, einander feindlich gegenüber standen. Die Versöhnung zwischen ihnen erhielt ihren Ausdruck in der neueren Typentheorie, die unmerklich während der Streite der vierziger Jahre sich vorbereitet hatte und am Ende des Dezenniums eine bestimmtere Form annahm.

In einem früheren Kapitel sind wir der Entwickelung der Radikaltheorie (der älteren Radikaltheorie) bis zum Anfang der vierziger Jahre gefolgt. Liebig und andere mit ihm waren schon damals zu der Einsicht gekommen, daß die Auffassung der Radikale als der wirklichen Elemente der organischen Chemie oder als von besonders starken Kräften zusammengehaltener, als solche existierender Atomgruppen, nicht aufrecht zu erhalten war. Vor allem hatten die Substitutionserscheinungen gezeigt, wie veränderlich die Radikale sind. Durch Gerhardts Theorie der Reste und durch sein unitarisches System war der Begriff noch mehr verflüchtigt worden, indem die Radikale mit den Atomgruppen oder Molekülresten gleichgestellt wurden, die bei den chemischen Umsetzungen mit wechselnder Zusammensetzung hervortraten.

Die Konservativeren in der Chemie — mit Berzelius an der Spitze — versuchten, soweit möglich, die Radikaltheorie vom

Untergang zu retten und an dem Glauben an die reelle Existenz der Radikale festzuhalten. Die schon erwähnten Untersuchungen Bunsens über die Arsenmethylverbindungen (S. 93), bei denen das in ihnen angenommene Radikal — das Kakodyl — isoliert wurde, lieferten eine willkommene Stütze für diese Auffassung. Berzelius war nicht der einzige, der in diesen Untersuchungen „einen handgreiflichen Beweis“ sah „für die Richtigkeit der Ansichten, zufolge welcher die organischen Zusammensetzungsarten als Verbindungen zusammengesetzter Radikale mit einfachen elektronegativen Körpern sind“. Aber die wichtigsten Radikale (Methyl, Äthyl usw.), deren Isolierung von Bunsen und Löwig versucht worden war, hatte noch niemand gesehen. Das Streben, sie in freier Form darzustellen, dauerte während der vierziger Jahre fort. Gegen Ende des Dezenniums hatte es — scheinbar — Erfolg, indem es den Schülern Bunsens, Kolbe und Frankland, gelang, die freien Alkoholradikale zu erhalten.

Bei einer in theoretischer und praktischer Hinsicht sehr wichtigen Untersuchung über die Nitrile und ihre Beziehungen zu den Säuren hatten Frankland und Kolbe[1]) das Cyanäthyl gewonnen (S. 165). In der Hoffnung, das freie Äthyl zu erhalten und so einen „gewissen Beweis für die Existenz der bisher hypothetischen Radikale zu besitzen“, ließen sie Kalium bei erhöhter Temperatur auf diese Verbindung einwirken. Zu ihrer Überraschung erhielten sie aber statt des Äthyls (C_4H_{10}) einen Kohlenwasserstoff mit der für Methyl (C_2H_6) berechneten Zusammensetzung. Nicht weniger befremdend war es, daß dieses vermeintliche Radikal sich nicht mit Chlor zu dem entsprechenden Chlorid (Chlormethyl) vereinigte, sondern daß sich eine Verbindung bildete, die mit dem Chloräthyl gleich zusammengesetzt war, jedoch mit diesem nicht identisch zu sein schien. „Es ist kaum zu bezweifeln“, sagen sie, „daß jene bemerkenswerte Isomerie in einer von der rationellen Zusammensetzung des Chloräthyls abweichenden Gruppierung der Atome ihren Grund hat. Vielleicht ist der neue Körper eine gepaarte Verbindung des Methyls mit einem anderen Atom Methyl, worin ein Äquivalent Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, $C_2H_6 . C_2H_4Cl_2$.“ Daß dieser mit Chloräthyl identisch sein müßte, war natürlich zu jener Zeit nicht verständlich. Die Bildung des Methyls wurde durch Spaltung des Äthyls bei der hohen Temperatur erklärt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 269.

Kolbe[1]), der sich den Paarungsansichten von Berzelius angeschlossen hatte, betrachtete die Essigsäuren und die homologen Säuren als mit Alkoholradikalen gepaarte Oxalsäuren. Die Richtigkeit dieser Ansicht wollte er durch die Elektrolyse dieser Säuren prüfen. Er erhielt aus der Essigsäure am positiven Pole Kohlensäure (nach seiner Ansicht aus der Oxalsäure durch Oxydation entstanden) und „Methyl", $CH_3(C_2H_6)$, während am negativen Pol Wasserstoff entwickelt wurde. Aus Valeriansäure resultierte in ähnlicher Weise „Valyl", $C_4H_9(C_8H_{18})$. Daß hier wirklich die aus den gepaarten Säuren freigemachten Radikale vorlagen, schien ihm außer Zweifel zu stehen.

Da die Versuche mit Cyanäthyl in bezug auf die Isolierung des Äthyls keine günstigen Resultate geliefert hatten, versuchte Frankland[2]) die Anwendung eines weniger komplizierten Körpers und eines weniger elektropositiven Metalles als Kalium, um somit der Zersetzung des Äthyls vorzubeugen. Er wählte hierbei Jodäthyl und Zink, und diese Kombination erwies sich als eine glückliche. Er erhielt beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren neben einem kristallinischen Körper (Zinkäthyljodyd) ein Gas, welches nach der Bunsenschen eudiometrischen Methode analysiert, sich als ein Gemenge von Elayl (Äthylen), „Methyl" und „Äthyl" erwies. Letzteres, als am schwersten flüchtig, konnte in reinem Zustande isoliert werden. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_2H_5(C_4H_{10})$ und schien also das erwartete „Äthylgas" zu sein. Aus der genannten kristallisierten Verbindung wurde bei Zusatz von Wasser ein Gas erhalten, das sich wiederum nicht als Äthyl, sondern als „Methyl" herausstellte, und dieses bildete sich auch, wenn dem Gemenge von Jodäthyl und Zink von vornherein etwas Wasser zugesetzt war. Unter ganz ähnlichen Erscheinungen verlief die Reaktion zwischen Zink und Jodmethyl, nur war das direkt erhaltene Gas reines „Methyl" und das aus dem kristallinischen Produkt erhaltene, mit Wasser gebildete Gas Grubengas. Später erhielt er in gleicher Weise das „Amyl". — An diese Untersuchungen Franklands schloß sich auch die Darstellung des Zinkmethyls und Zinkäthyls. Wir erwähnen es hier, weil die Entdeckung dieser „metallorganischen" Verbindungen für die Entwickelung der organischen Chemie sehr folgenreich wurde.

Die Untersuchungen Franklands und Kolbes erregten natürlich die größte Aufmerksamkeit seitens der Chemiker, ihre Er-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, 257.

[2]) Ebenda 71, 171.

gebnisse waren aber scheinbar an sich widerspruchsvoll. Es erhob sich eine lebhafte Diskussion, in der zuerst Gerhardt und Laurent das Wort nahmen. Sie waren der Ansicht, daß die unter den Namen Methyl und Äthyl beschriebenen Körper sich wahrscheinlich als Homologe des Grubengases betrachten ließen und also die doppelten Formeln besitzen, indem sie durch Zusammentritt von zwei Methyl, zwei Äthyl usw. entstanden wären. Nur so würden ihre Dampfdichten mit den für andere wohlbekannte organische Verbindungen geltenden Gesetzen in Übereinstimmung stehen. Dadurch wurde auch erklärt, warum diese „Radikale“ sich nicht direkt mit Chlor vereinigen, sondern Substitutionsprodukte der verdoppelten Radikale geben, z. B. die Bildung des Chloräthyls (oder einer Isomeren) aus Methyl.

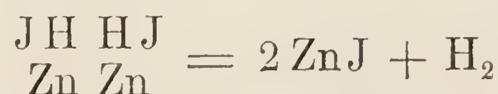
Zum Teil trat Frankland diesen Einwendungen bei. Für das „Methyl“, welches durch Zersetzung des bei der Reaktion zwischen Jodäthyl und Zink erhaltenen kristallinischen Produktes mit Wasser gebildet wird, erkannte er die Verdoppelung der Formel an. Dazu bewog ihn vor allem die auffallende Analogie seiner Bildungsweise mit der des Grubengases aus Jodmethyl. Dieses „Methyl“ wurde nun Äthylwasserstoff genannt ($C_2H_5.H$) und mit dem Grubengas (Methylwasserstoff, $CH_3.H$) als Homolog angesehen. Dagegen beharrte er noch bei der Ansicht, daß die durch Metalle aus den Jodiden (sowie die durch Elektrolyse der Säuren) erhaltenen Verbindungen wirklich die einfachen Radikale seien. „Die Isolierung von vier dieser zusammengesetzten Radikale der Alkohole (Methyl, Äthyl, Valyl und Amyl) schließt nun“, meint er, „jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus und liefert einen vollständigen und befriedigenden Beweis von der Richtigkeit der von Berzelius und Liebig vor 15 Jahren angenommenen Theorie“. Einen ähnlichen Standpunkt nahm Kolbe ein. Nach dieser Auffassung gab es also zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, deren Glieder einander isomer sind, nämlich die freien Alkoholradikale und die Hydride derselben.

Kolbe betonte besonders, daß es nur ein unbegründetes Vorurteil sei, daß die organischen Radikale im freien Zustande mit starken Verwandtschaftskräften begabt sein müßten. Nichts berechtigt dazu, die Alkoholradikale dem Kalium an die Seite zu stellen, man muß sie vielmehr mit Wasserstoff vergleichen, „als dessen Wiederholungen sie anzusehen sind“. Auch Frankland hob hervor, daß diese Radikale das chemische Verhalten und den

Charakter des Wasserstoffs zeigten, jedoch weniger elektropositiv als dieser seien. Sie können den Wasserstoff in solchen Verbindungen ersetzen, in denen dieser als einfaches Radikal auftritt. Ihre Haloidverbindungen sind den Wasserstoffsäuren vergleichbar. Auch besitzen sie die Eigenschaft, mit Wasserstoff in Verbindung zu treten.

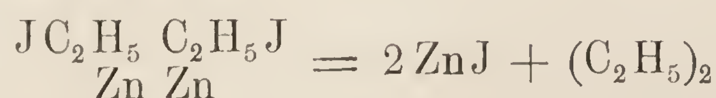
Hofmann, welcher kurz vorher die Aminbasen durch Ersatz von Wasserstoff in Ammoniak durch Alkoholradikale erhalten hatte, äußerte, daß „die Isolierung dieser Elementargruppen, die so viele Analogien mit dem Wasserstoff zeigen, als der Schlußstein eines theoretischen Gebäudes erscheine, in dessen Auf- und Ausbau die schönsten Entdeckungen der letzten zwanzig Jahre gewonnen seien“. Seine Betrachtungen über diesen Gegenstand führten ihn jedoch zu Gerhardts Ansicht, daß die Verdoppelung der Formeln der Alkoholradikale notwendig sei, daß sie also keine wahren Alkoholradikale wären. Indessen stellte er zunächst die Homologie derselben mit dem Grubengase in Abrede, welche er nur für die Wasserstoffverbindungen der Radikale gelten ließ. Er hielt also, wie Frankland, an dem Unterschied zwischen „Methyl“ und „Äthylwasserstoff“ fest, wenn er auch den erstgenannten als Dimethyl ansah, also $2\,CH_3$ und $C_2H_5.H$.

Frankland blieb indessen bei seiner Auffassung. Auch Brodie trat für die verdoppelten Formeln ein. Hofmann hatte zugegeben, daß die Art der Bildung der sogenannten freien Kohlenwasserstoffe zugunsten der einfachen Formeln zu sprechen scheine. „Jodwasserstoff und Zink“, sagt er, „geben Jodzink und Wasserstoff; in derselben Weise scheint die Jodverbindung des Alkoholradikals zur Bildung von Jodzink und dem Alkoholradikal Anlaß zu geben.“ Brodie hob hervor, daß es keineswegs nötig sei, die erstgenannte Reaktion durch die Formeln $Zn + HJ = ZnJ + H$ darzustellen, sondern daß sie sich auch durch die Formel



$$\begin{matrix} JH & HJ \\ Zn & Zn \end{matrix} = 2\,ZnJ + H_2$$

wiedergeben lassen, in welchem Falle die analoge Bildung des Äthyls durch das Schema



$$\begin{matrix} JC_2H_5 & C_2H_5J \\ Zn & Zn \end{matrix} = 2\,ZnJ + (C_2H_5)_2$$

gegeben ist.

Die Streitfrage wurde von Wurtz[1]) (1854) gelöst, und zwar zugunsten der Meinung Gerhardts. Er ließ Natrium auf die

[1]) Compt. rend. **40**, 1285.

Jodide der Alkoholradikale einwirken und erhielt bei Anwendung eines Jodids die Franklandschen einfachen Alkoholradikale, bei Anwendung eines Gemisches zweier Jodide daneben die aus zwei verschiedenen Radikalen zusammengesetzten „gemischten“ Alkoholradikale (z. B. Methyläthyl). Hieraus ergab sich auch für die erstgenannten die doppelte Formel, und ihre Natur als freie Radikale war somit widerlegt. Die Identität des Äthylwasserstoffs mit dem Dimethyl, oder der Hydride und Doppelradikale überhaupt, wurde erst viel später (1863) von Schorlemmer klargelegt.

Wir haben uns bei den Ergebnissen dieser Untersuchungen über die Alkoholradikale etwas ausführlich aufgehalten, weil hier der letzte Versuch, die ältere Radikaltheorie aufrecht zu erhalten, hervortritt, und weil die Klarstellung der Verhältnisse bei diesen einfachen Verbindungen zur Klärung der Begriffe über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen überhaupt und zur Annahme des unitären Systems sehr beitrugen. Diese wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe, die Grenzkohlenwasserstoffe, welche sich dem längst bekannten Grubengas anschlossen, bildeten außerdem eine neue, grundlegende, homologe Reihe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}.

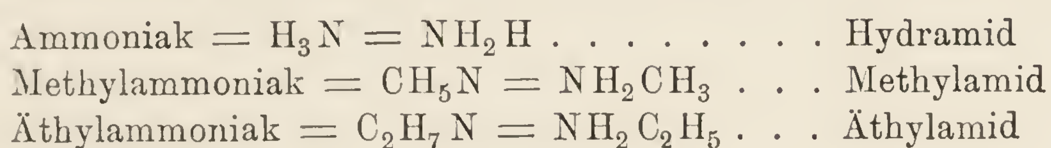
Die Versuche, die Radikale als solche zu isolieren, scheiterten zwar, aber der Radikalbegriff blieb, wenn auch nicht in der ursprünglichen starren Form, bestehen, denn man konnte sie vorläufig nicht bei der Erklärung der Zusammensetzung der Verbindungen entbehren. Die zu dieser und der nächstfolgenden Zeit ziemlich allgemein angenommene Definition der Radikale sprach Kopp folgendermaßen aus: „Ein zusammengesetztes Radikal ist ein Komplex von Atomen, welcher fähig ist, in Verbindungen einzugehen, welcher bei nicht zu tief eingreifenden Zersetzungen dieser Verbindungen, einem Elemente analog, in neue Verbindungen übergeht, und welcher allen seinen Verbindungen einen bestimmten Charakter mitteilt.“

Grundlegend für die neuere Typentheorie wurden die Arbeiten von Wurtz und Hofmann über die Ammoniakbasen und die von Williamson über die Äther. Der Zerfall der Cyansäure und Cyanursäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak und Kohlensäure war bekannt. Wurtz[1]) fand (1849), daß die Äther dieser Säuren (oder wie wir sagen, der Isocyansäure- und Isocyanursäureester) unter gleichen Bedingungen in

[1]) Compt. rend. 28, 223

Kohlensäure und Methylammoniak bzw. Äthylammoniak zerfallen, welche die größte Ähnlichkeit mit dem Ammoniak zeigen.

„Es ist mir", sagt er in seiner Abhandlung, „gelungen, aus dem Ammoniak wahre organische Verbindungen zu erzeugen, indem ich demselben die Elemente der Kohlenwasserstoffe CH_2 und C_2H_4 hinzufüge, ohne ihm hierdurch den Charakter einer starken Basis zu nehmen, ja selbst ohne seine vorwaltenden Eigenschaften, wie z. B. sein Geruch, wesentlich abzuschwächen. Gesellt man den Elementen des Ammoniaks, NH_3, die Elemente eines Äquivalentes Methylen, CH_2, hinzu, so entsteht eine Verbindung CH_5N, welche man Methylammoniak (Methyliaque) nennen könnte. Vereinigt man das Ammoniak mit den Elementen des Äthylens, C_2H_4, so erhält man die Verbindung C_2H_7N, welche das Äthylammoniak (Äthyliaque) darstellt." Man könne, bemerkt er weiter, diese Verbindungen auch als Ammoniak auffassen, in dem ein Atom Wasserstoff durch Methyl, CH_3, oder Äthyl, C_2H_5 ersetzt sei. Diese Idee stammte, wie es scheint, von Gerhardt her. Man hätte dann:


Ammoniak $= H_3N = NH_2H$ . . . . Hydramid
Methylammoniak $= CH_5N = NH_2CH_3$ . . . Methylamid
Äthylammoniak $= C_2H_7N = NH_2C_2H_5$ . . . Äthylamid

Die letzteren Namen wurden etwas später zu Methylamin und Äthylamin verändert.

Es muß bemerkt werden, daß Liebig die Existenz dieser Basen schon zehn Jahre früher vorausgesagt hatte. In dem Artikel „Organische Basen" seines Handwörterbuches (1839) heißt es: „Wenn wir imstande wären, den Sauerstoff in dem Äthyl- und Methyloxyd zu vertreten durch ein Äquivalent Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt, würde also eine Verbindung $C_2H_5, NH_2 =$ Ae, Ad basische Eigenschaften besitzen."

Selten hat, wie Hofmann bezeugt, eine Arbeit einen ähnlichen Eindruck in der chemischen Welt hervorgebracht, wie die Wurtzsche Untersuchung über die Ammoniakbasen. Ihre Wichtigkeit und Bedeutung wurde sofort und in allen Lagern anerkannt. In dem vor der Akademie erstatteten Bericht über diese Untersuchungen äußerte Dumas[1]), daß „die Abhandlung stets als eine Musterarbeit gelten werde, gleich ausgezeichnet durch die Sicherheit der ausgesprochenen Ansichten, durch die

---

[1]) Siehe Hofmann, Nekrolog über A. Wurtz.

logische Strenge der gezogenen Schlüsse und die Fülle der mitgeteilten Tatsachen". Der Bericht schließt mit den Worten, daß die Chemie seit langer Zeit nicht mit einer Reihe ähnlich wichtiger Körper bereichert worden sei.

Im engen Zusammenhang mit der Entdeckung der Alkylamine stehen andere Untersuchungen von Wurtz, deren Besprechung jedoch hier nicht am Platze ist. Es genügt, zu erwähnen, daß er bei Einwirkung von Ammoniak auf die Cyansäureäther die zusammengesetzten Harnstoffe (Alkylharnstoffe) erhielt, also durch eine der Wöhlerschen Harnstoffsynthese vollkommen entsprechende Reaktion.

Daß Ammoniak der Prototypus der organischen Basen war, darüber waren alle einig, aber in welcher Beziehung sie zu dieser Verbindung standen, darüber gab es zwei verschiedene Meinungen. Nach der einen, die Berzelius verfocht, war Ammoniak als solches in den Basen vorhanden, sie waren, wie er sich später ausdrückte, gepaarte Ammoniake. Die andere Auffassung fand in Liebigs Amidtheorie ihren Ausdruck, nach welcher diese Basen Amid (NH_2) in Verbindung mit einem Radikal enthielten. Hofmann, der seit 1844 mit dem Studium dieser Verbindungen sich beschäftigt hatte und dabei von dem Anilin ausgegangen war, hatte ursprünglich Liebigs Ansicht gehuldigt, war aber inzwischen zu der „Ammoniaktheorie" übergegangen, welche die durchgehende Analogie zwischen den organischen Basen und dem Ammoniak besser zu erklären schien. Es war bekannt, daß die Ammoniaksalze der Säuren und ihre Amide unter Abgabe der Elemente des Wassers in Nitrile übergehen. Enthielten die organischen Basen Ammoniak, so schien diese Reaktion auch bei ihren entsprechenden Derivaten zu Nitrilverbindungen führen zu müssen (Anilonitrile). Bei Versuchen, die zu diesem Zweck angestellt wurden, fand jedoch Hofmann, daß die Anilide, z. B. Oxanilid und Benzanilid, bei Behandlung mit Phosphorpentoxyd in der zu erwartenden Richtung nicht reagieren, während die entsprechenden Ammoniakverbindungen, Oxamid und Benzamid, leicht in Nitrile übergehen. „Woher kommt es nun", fragt Hofmann, „daß das Anilin, welches alle Neigungen des Ammoniaks so getreulich nachahmt, in diesem Falle die gewohnte Bahn verläßt? Die Beantwortung dieser Frage erheischt eine sorgfältige Erwägung der Konstitution des Anilins und der analogen Basen." Beim Erwägen dieser Frage kam er zu der Einsicht, daß Anilin NH_3 nicht enthalten, also nicht ein gepaartes Ammoniak sein

kann, wie Berzelius es sich vorstellte, daß aber die Erscheinung ihre Erklärung durch die Amidtheorie erhielt, nach der das Anilin die Formel $C_6H_5NH_2$ hatte. Dann war die Eliminierung von drei Wasserstoffäquivalenten, wie sie die Nitrilbildung forderte, ohne tiefgreifende Veränderung des Radikals C_6H_5 nicht denkbar. Hofmann schloß sich also der Amidtheorie wieder an, welche nun auch durch die oben erwähnten Untersuchungen von Wurtz eine neue starke Stütze erhielt.

In den von Wurtz dargestellten Basen, wie auch in Anilin, war nur eins der Wasserstoffatome des Ammoniaks von einem Radikal ersetzt, wie auch in den Amiden der Säuren. Neben den letzteren waren indessen auch Säureimide und Säurenitrile bekannt, in denen, wenigstens scheinbar, zwei oder alle Wasserstoffatome des Ammoniaks ausgetreten waren. Hofmann[1]) stellte nun die Frage auf, ob nicht auch Basen erhalten werden könnten, wenn zwei oder drei Wasserstoffatome in Ammoniak durch Alkoholradikale ersetzt werden. Wenn dies der Fall ist, würde man drei Reihen von Ammoniakbasen folgender Zusammensetzung haben:



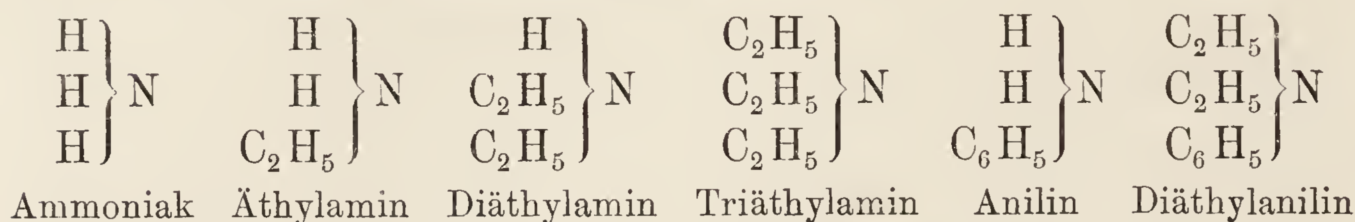
Amidbasen Imidbasen Nitrilbasen

Nur Verbindungen der erstgenannten Art waren bekannt, aber es schien Hofmann wahrscheinlich, daß auch solche des zweiten und dritten Zusammensetzungstypus unter den natürlichen Pflanzenbasen sich vorfinden.

Schon die ersten Versuche Hofmanns gaben eine bejahende Antwort. Als er Anilin mit den Bromiden der Alkoholradikale erhitzte, erhielt er die erwarteten Verbindungen, Methylanilin, $C_6H_5NH(CH_3)$, Äthylanilin, $C_6H_5NH(C_2H_5)$, Diäthylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, Methyläthylanilin, $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$ usw. Nach diesem glücklichen Resultat ging er zur Untersuchung der Einwirkung des Bromäthyls auf Ammoniak, in der berechtigten Erwartung, „in dieser Reaktion die stufenweise Bildung dreier Alkaloide, von dem Ammoniak durch Substitution von 1, 2 und 3 Äquivalenten Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Äthyläquivalenten abstammend“, nachweisen zu können. Die Versuche entsprachen ganz dieser Erwartung. Er erhielt Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin. Das erstgenannte erwies sich mit der Wurtzschen

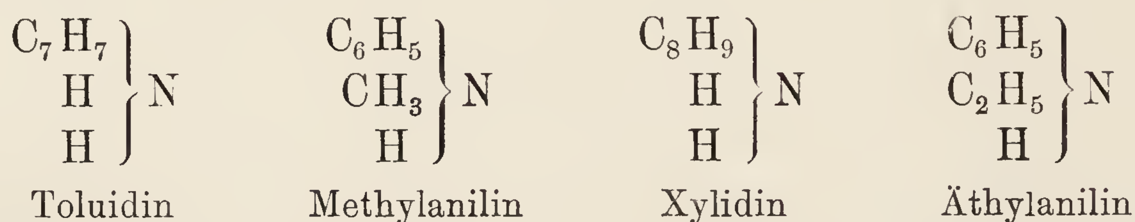
[1]) Ann. Chem. Pharm. **74**, 117.

Base identisch. Sie zeigten die größte Ähnlichkeit untereinander und besaßen den Charakter des Ammoniaks. Sie konnten alle vom Typus Ammoniak hergeleitet werden:



Durch diese Untersuchungen Hofmanns wurden also die theoretischen Ergebnisse der Wurtzschen Arbeit bestätigt und wesentlich erweitert.

Am Schluß dieser wichtigen Abhandlung stellt Hofmann noch weitere Betrachtungen über diese Basen an. Es ist von besonderem Interesse, daß er auf die Isomerie zwischen Toluidin und Methylanilin, zwischen Xylidin und Äthylanilin usw. aufmerksam macht. Ein Vergleich zwischen den betreffenden Verbindungen zeigte ihre vollkommene Verschiedenheit, welche auch leicht zu verstehen ist, wenn man die Basen als substituierte Ammoniake betrachtet:



Von der Zusammensetzung des Cumidins, $C_9H_{13}N$, berechnet er sechs verschiedene Verbindungen, Cumidin, Methylxylidin, Äthyltoluidin, Dimethyltoluidin, Propylanilin und Methyläthylanilin. Auf jeder Sprosse treten zwei neue Glieder hinzu, so daß von der Zusammensetzung des Diamylanilins, $C_{16}H_{27}N$, nicht weniger als zwanzig Basen berechnet werden, „die der Fortschritt der Wissenschaft nicht fehlen wird, ins Dasein zu rufen“. „Ein schlagendes Beispiel“, fügt er hinzu, „von der Einfachheit in der Mannigfaltigkeit, welche die Schöpfungen der organischen Chemie charakterisiert.“ Nicht weniger zahlreiche Isomerien werden die Basen darbieten, welche sich durch Eintritt der Alkoholradikale allein in Ammoniak bilden. Das Äthylamin ist dem Dimethylamin isomer, das Diäthylamin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Methylpropylamin und Butylamin. Und alle diese Basen, die schon bekannt sind und zukünftig dargestellt werden, können vom Ammoniak als Typus hergeleitet werden.

Ehe wir diese für die richtige Auffassung der organischen Basen grundlegenden Untersuchungen verlassen, ist noch zu

erwähnen, daß Hofmann[1]) Versuche anstellte, die den Zweck hatten, ausfindig zu machen, ob eine weitere Einwirkung von Alkyljodid auf die Nitrilbasen stattfinden könne. Von vornherein schien dies allerdings ausgeschlossen, aber „es würde", sagte er, „ein völliges Abkommen von dem Wege induktiver Forschung gewesen sein, hatte ich mich nicht bestrebt, diese Frage durch direkte Versuche zu erledigen". Das Resultat schien auf den ersten Blick mit den theoretischen Ansichten über die Amine in direktem Widerspruch zu stehen, denn es trat, bei Anwendung von Triäthylamin und Jodäthyl, Reaktion ein unter Bildung einer festen kristallisierten Verbindung, $(C_2H_5)_4NJ$. Es schien schon wahrscheinlich, „daß die Bildung des Äthylamins, des Diäthylamins und des Triäthylamins, weit entfernt die Folge einer stufenweisen Ersetzung des Wasserstoffs in dem Ammoniak zu sein, vielmehr als Einzelfälle einer weit allgemeineren Neigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sich in organischen Verbindungen anzuhäufen, betrachtet werden müsse". Eine nähere Untersuchung der Verbindung ergab aber, daß ihre Existenz im Gegenteil in einer allerdings nicht antizipierten Weise, die angenommene Theorie vollständig bekräftigte. Gerade wie Ammoniak sich mit Jodwasserstoff zu Jodammonium verbindet, vereinigen sich Triäthylamin und Jodäthyl zu Tetraäthylammoniumjodid, und aus diesem läßt sich die nichtflüchtige Base, Tetraäthylammoniumoxydhydrat, gewinnen.

„Diese Reaktionen zeigen uns", sagt Hofmann, „eine auffallende Analogie der neuen Verbindung mit den metallischen Jodiden, besonders mit denen der Alkalimetalle. In der Tat verhält sich die mit Jod verbundene Molekulargruppe genau wie Kalium oder Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall. Für dieses Metall schlage ich den Namen Tetraäthylammonium vor, welcher andeuten soll, daß es vier Äquivalente des hypothetischen Äthyls (C_2H_5) und ein Äquivalent Stickstoff enthält, und daß es sich als Ammonium betrachten läßt, in welchem sämtliche Wasserstoffäquivalente durch eine entsprechende Anzahl von Äthyläquivalenten vertreten sind:



$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

Ammonium Tetraäthylammonium."

[1]) Ann. Chem. Pharm. **74**, 139; **78**, 253.

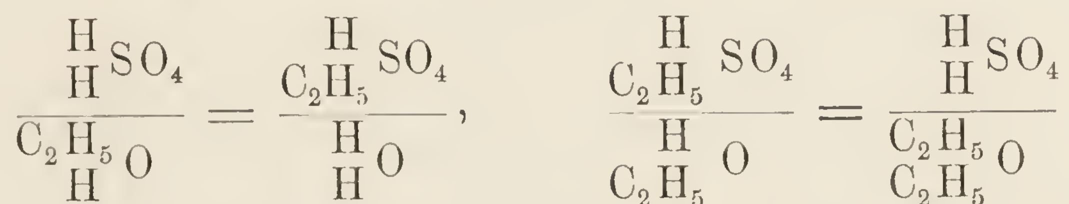
Entsprechende Verbindungen, welche andere Alkoholradikale enthielten, auch solche mit verschiedenen Radikalen, z. B. die Triäthylmethyl- und Triäthylamylammoniumjodide, wurden gleichfalls von Hofmann dargestellt. Die Wichtigkeit der Entdeckung dieser neuen Körperklasse ist ohne weiteres ersichtlich.

Neben diesen Untersuchungen, die sich auf die organischen Ammoniakbasen bezogen, wurde die Arbeit von Williamson über die Äther für die neuere Typentheorie grundlegend. Die erste Mitteilung über diese Arbeit erschien 1850 [1]). Die Absicht Williamsons war, vom gewöhnlichen Alkohol ausgehend, zu den höheren Gliedern der homologen Reihe aufzusteigen. Zu diesem Zwecke löste er Kaliummetall in Alkohol und ließ dann Äthyljodid einwirken. Das hierbei gewonnene Produkt hatte zwar die Zusammensetzung eines um ein Äthyl reicheren Alkohols, aber es war, zum Erstaunen des Experimentators, kein Alkohol, sondern gewöhnlicher Äther. Daß dieses Resultat zunächst sehr befremdend war, ist leicht zu verstehen, wenn man in Betracht zieht, daß die früher erwähnte richtige Ansicht von Laurent und Gerhardt über die Beziehungen des Alkohols und Äthers zueinander noch wenig Anklang gefunden hatte, und daß der Alkohol noch als Hydrat des Äthyloxyds, d. h. des Äthers ($C_4H_{10}O, H_2O$) betrachtet wurde. Williamson, der sich den Gerhardt-Laurentschen Ideen angeschlossen hatte, fand aber die richtige Erklärung, indem er dartat, daß die Bildung des Äthers aus dem Alkohol nicht unter Verlust der Elemente eines Moleküls Wasser vor sich geht, sondern unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das Radikal C_2H_5. Das Kalium in Kaliumäthylat wird durch C_2H_5 ersetzt. Ferner zeigte er, daß die Moleküle des Wassers, des Äthers und des Alkohols sämtlich die gleiche Menge Sauerstoff enthalten, und daß diese drei Substanzen eine regelrechte Reihe bilden, in welcher die Beziehung des mittleren Gliedes, des Alkohols, zu einem der beiden Endglieder dieselbe ist, wie die des anderen Endgliedes zu ihm selbst [H_2O, C_2H_5HO, $(C_2H_5)_2O$]. Die Formel des Alkohols wurde demnach im Vergleich zu der des Äthers halbiert, also in Übereinstimmung mit den Forderungen Gerhardts, daß alle Molekularformeln zwei Volumen entsprechen sollten. Im Einklang damit stand die Beobachtung, daß bei Einwirkung von Jodäthyl auf die Kaliumverbindungen des Methyl- und Amylalkohols „gemischte“ Äther, nämlich Methyl-

[1]) Phil. Mag. [3] **37**, 350; Ann. Chem. Pharm. 77, 37.

äthyläther, $\frac{CH_3}{C_2H_5}O$, und Amyläthyläther, $\frac{C_5H_{11}}{C_2H_5}O$, erhalten wurden, eine Reaktion, durch welche endgültig bewiesen wurde, daß die Äther zwei Alkoholradikale enthalten.

Williamson wies dann noch nach, daß bei der gebräuchlichen Ätherdarstellung aus Alkohol mit Hilfe von Schwefelsäure, welche schon von Boullay als ein kontinuierlicher Prozeß erkannt worden war, der Austausch eines Wasserstoffatoms gegen die Äthylgruppe zwischen der Säure und dem Alkohol zunächst in der einen Richtung (Bildung von Äthylschwefelsäure und Wasser), dann in der anderen (Bildung von Schwefelsäure und Äther) stattfindet.



Daß diese Deutung richtig war und daß also die Äthylschwefelsäure die Überführung des Alkoholradikals von einem Molekül Alkohol zum anderen vermittelt, ergab sich daraus, daß, wie Williamson fand, beim allmählichen Zusatz von Äthylalkohol zu Amylschwefelsäure erst ein Äthergemisch und dann reiner Äthyläther erhalten wurde und daß im Rückstande nicht mehr Amyl-, sondern Äthylschwefelsäure vorhanden war. Williamson vertrat auch die Auffassung, daß es sich bei dem Ätherbildungsprozeß nur um einen speziellen Fall der Vorgänge handelt, die sich in den Flüssigkeiten zwischen den Molekülen abspielen und auf doppelter Umsetzung (doppelter Wahlverwandtschaft) beruhen.

In einer später (1851) veröffentlichten Abhandlung [1]) führte er diesen Gedankengang weiter aus und zeigte dessen Anwendbarkeit auf eine größere Zahl verschiedener Beispiele. Er bespricht auch hier die Beziehungen zwischen Alkohol und Essigsäure, deren Formel, gerade wie die des Alkohols, zu halbieren wäre, also $C_2H_4O_2$, wie Gerhardt vorgeschlagen hatte. Die Essigsäure muß nämlich nach Williamson als Alkohol aufgefaßt werden, in dessen Radikal ein Äquivalent Sauerstoff statt zwei Äquivalente Wasserstoff eingetreten ist, $\frac{C_2H_3O}{H}O$. Das Radikal der Essigsäure wäre also Oxygenäthyl (oder Othyl), C_2H_3O. Um die Richtigkeit der einfacheren Formel der Essigsäure zu prüfen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 81, 73.

machte er einen sinnreichen Versuch. Die Bildung des Acetons aus essigsauren Salzen war durch folgende Formel ausgedrückt worden: $C_4H_6O_4K_2 = C_3H_6O + CO_2, K_2O$. Besitzt aber die Essigsäure die einfache Formel, so muß die Reaktion auf doppelter Zersetzung zwischen zwei Molekülen beruhen. Beim Erhitzen eines Gemisches von essigsaurem und valeriansaurem Natrium erhielt er in der Tat einen Körper $C_6H_{12}O$, der also aus den beiden Säuren entstanden war. Die Reaktion findet also zwischen zwei Molekülen statt.

Williamson betont nun auch, daß sich die Moleküle des Wassers, des Alkohols, der Äther, der Säuren auf den gleichen Typus beziehen lassen, was die Formeln



$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O \qquad \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O \qquad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O \qquad \begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}O$$

zum Ausdruck bringen. „Ich glaube“, sagt er, „daß für die best bekannten organischen Verbindungen ein einziger Typus ausreichend sein wird, und zwar der des Wassers, dessen Zusammensetzung man durch die Formel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O$ wiedergeben kann, in welcher zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden erscheinen. In vielen Fällen wird man jedoch zu einem Multiplum dieser Formel seine Zuflucht nehmen müssen, und wir gelangen auf diesem Wege zu einer Erklärung der einbasischen und zweibasischen Säuren.“ Er schließt die Abhandlung mit den Worten: „Die hier angewandte Methode, die rationelle Konstitution der Körper durch Vergleichung mit Wasser festzustellen, scheint mir großer Ausdehnung fähig zu sein, und ich stehe nicht an zu sagen, daß ihre Einführung durch Vereinfachung unserer Ansichten und durch Feststellung eines gemeinsamen Vergleichungspunktes zur Beurteilung chemischer Verbindungen nützen wird.“

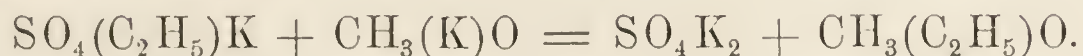
Die sinnreiche Methode von Williamson, die Molekulargröße der Äther durch Darstellung der gemischten Äther zu beweisen, wurde bald von anderen Forschern angewandt, so von Gerhardt in bezug auf die wasserfreien Säuren (siehe weiter unten), und von Wurtz bei den sogenannten freien Alkoholradikalen (siehe S. 183).

Kurz nach Williamsons erster Publikation veröffentlichte Chancel[1]) die Resultate gleichartiger Untersuchungen, die er

---

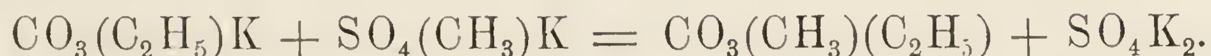
[1]) Compt. rend. **31**, 521.

gleichzeitig mit jenem ausgeführt hatte. „Ohne voneinander zu wissen, sind wir auf verschiedenen Wegen zu gleichen Resultaten gekommen.“ Er hatte durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumäthylat und -methylat Äthyläther und Äthylmethyläther erhalten.



$$SO_4(C_2H_5)K + CH_3(K)O = SO_4K_2 + CH_3(C_2H_5)O.$$

Auch hatte er aus den Kaliumsalzen der Äthylkohlensäure und der Äthyloxalsäure durch Erhitzen mit dem Kaliumsalz der Methylschwefelsäure die Äthylmethylester der genannten Säuren dargestellt.



$$CO_3(C_2H_5)K + SO_4(CH_3)K = CO_3(CH_3)(C_2H_5) + SO_4K_2.$$

Seine Untersuchungen beruhten also auf demselben Prinzip, wie die von Williamson. Sie lieferten zugleich eine Bestätigung der zweibasischen Natur der Kohlensäure und Oxalsäure.

Durch diese Untersuchungen Williamsons und Chancels waren die Ansichten, denen Gerhardt und Laurent schon lange Ausdruck gaben, aber welche außerhalb eines engen Kreises nicht beachtet wurden, in einer eklatanten Weise bestätigt. Man versteht es deshalb, daß sie von ihnen mit der größten Genugtuung begrüßt wurden. Gerhardt äußerte anläßlich derselben: „Es kann meiner Meinung nach keinen überzeugenderen und handgreiflicheren Beweis für die Richtigkeit der Prinzipien geben, die wir umfassen, als Williamsons schöne Untersuchungen über die Bildung der gemischten Äther. Auch die, welche den neuen Ideen gegenüber voreingenommen waren, sind nun gezwungen, offen nachzugeben; sie müssen, wie Williamson deutlich zeigt, entweder die Formeln des Äthers, Wassers und einiger anderen wichtigen Stoffe verdoppeln, oder auch die Formeln des Alkohols und die der meisten übrigen organischen Verbindungen halbieren. Es sind nun acht Jahre, seitdem ich zum erstenmal die Widersprüche in unserem Formelsystem nachgewiesen habe, aber die Mehrzahl der Chemiker, mit Berzelius an der Spitze, haben in meiner Bezeichnungsweise nichts anderes gesehen, als eine barocke Phantasie und eine lächerliche Neuerungssucht, was zu diskutieren nicht der Mühe wert wäre. Heute sind meine Gegner vielleicht einigermaßen milder.“ Und nachdem er die Schlußfolgerungen auseinandergesetzt, zu denen Williamsons Untersuchungen führen, äußerte er: „Demgemäß kann das Wasser ebensogut wie die Schwefelsäure als zweibasisch bezeichnet werden; der gewöhn-

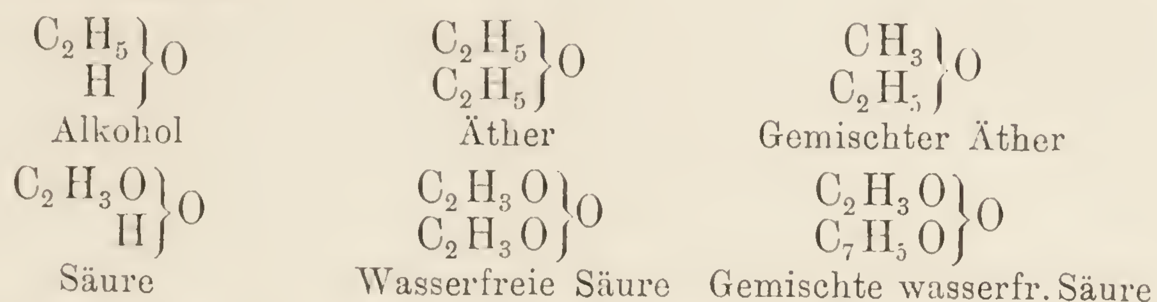
liche Äther ist sein neutraler, Alkohol sein saurer Äther.“ In diesem Ausspruch kann man den Grundgedanken der Typentheorie spüren. Infolge der Freude, die sich hier äußerte, sagte sein Gegner Millon boshaft: „Herr Gerhardt überläßt anderen die Mühe, Tatsachen zu entdecken.“

Es gelang inzwischen Gerhardt[1]) selbst kurz darauf (1852) eine neue Klasse von Verbindungen zu entdecken, welche ein wichtiges Komplement zu den früher bekannten Körpern bildeten und die dem Wassertypus zugeführt werden konnten, nämlich die sogenannten wasserfreien Säuren oder die Anhydride der einbasischen Säuren. Daß die zweibasischen Säuren (Bernsteinsäure, Maleinsäure, Kampfersäure, Phthalsäure u. a.) durch Erhitzen unter Wasserabgabe in Anhydride übergehen, war bekannt, aber die einbasischen Säuren zeigten keine Neigung, Wasser abzugeben. Diesen Umstand konnte die Binärtheorie, welche das Wasser als Bestandteil in allen Säurehydraten annahm, nicht erklären. Gerhardt und Laurent hatten darin einen Beweis dafür gesehen, daß sie nicht ein Äquivalent Wasser enthielten (s. S. 139). Von Williamsons Beobachtungen über die Bildung der Äther ausgehend, schloß Gerhardt in folgender Weise: „Da das Kaliumäthylat mit Chloräthyl Chlorkalium und Äthyläthylat, d. h. Äther, gibt, da andererseits erfahrungsgemäß (Cahours) mehrere einbasische Säuren durch Phosphorchlorid, ähnlich wie der Alkohol, verändert werden, nämlich Chlorüre geben, so dachte ich, daß mittels eines aus einer solchen Säure sich ableitenden Chlorürs und eines Kali- oder Natronsalzes derselben Säure sich ein neutraler, dem Äther entsprechender Körper erhalten lassen müsse, wie denn der Äther selbst Alkohol weniger Wasser ist.“ Schon der erste Versuch mit Chlorbenzoyl und benzoesaurem Natron gelang vollkommen. Es bildete sich die wasserfreie Benzoesäure (Benzoesäureanhydrid). Schreibt man die Benzoesäure $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$, so wäre also die neue Verbindung $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$. Nachdem Gerhardt das Acetylchlorür dargestellt hatte, gewann er auch die wasserfreie Essigsäure, $(C_2H_3O)_2O$, und stellte auch mehrere gemischte Säureanhydride dar, z. B. die wasserfreie Essigsäure-Benzoesäure, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$. An diesen Untersuchungen nahm auch Chiozza teil.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **82**, 127; **83**, 112; **87**, 57, 149.

Eine vollständige Analogie zwischen den Alkoholen und Äthern einerseits und den Säuren und wasserfreien Säuren andererseits war also vorhanden:



Gerhardt sah unmittelbar die Bedeutung seiner Entdeckung ein, wie aus einem Briefe hervorgeht, den er gleich nach der Darstellung der wasserfreien Benzoesäure in freudiger Stimmung an seinen Freund Chancel schrieb [1]) und worin er die allgemeine Übereinstimmung in der Zusammensetzung zwischen Wasser, Alkoholen und Äthern, Säuren und Alkalihydraten konstatiert. Die einbasischen Säuren werden aus einem Molekül, die zweibasischen aus zwei, und die dreibasischen aus drei Molekülen Wasser durch die Ersetzung von Wasserstoff mit einer komplexen Gruppe hergeleitet. Seine Entdeckung erregte großes Aufsehen. Zum erstenmal wurde eine Abhandlung von ihm mit anerkennendem Beifall in der französischen Akademie der Wissenschaften aufgenommen. Liebig, mit dem er so scharfe Kontroversen gehabt hatte, schrieb an ihn: „Die Entdeckung der wasserfreien Säuren ist eine der brillantesten, die in letzterer Zeit gemacht worden sind, und die Erklärung, welche Sie über ihre Bildung geben, scheint mir ebenso einfach wie elegant zu sein. Es ist sehr merkwürdig, daß die zwei Theorien, welche früher gegeneinander standen, nun zu einer einzigen zusammenzufließen scheinen, welche alle Erscheinungen im Sinne beider Auffassungen erklärt." Als Williamson der chemischen Gesellschaft zu London die Resultate der Untersuchungen Gerhardts vorlegte, äußerte er: „Gerhardts Entdeckung einer Anzahl wasserfreier Säuren hat ein klares Licht über eine der wichtigsten Fragen der chemischen Philosophie geworfen. Sie ist eins der bemerkenswertesten Beispiele dafür, daß das reiche Material der organischen Chemie vorgeführt werden kann, um die Erklärung der chemischen Phänomene und Verbindungsgesetze zu stützen. Durch seine Methode, die wasserfreien Säuren zu isolieren, ist ein neuer Tag für die Frage der Konstitution der Säuren und Salze angebrochen." In einem längeren Bericht setzt Williamson die Be-

---

[1]) Ch. Gerhardt, Sa vie, son oeuvre, sa correspondance, S. 404. Paris 1900.

deutung der Entdeckung auseinander und stellt deren Resultate in Zusammenhang mit Gerhardts und Laurents früheren Arbeiten.

In einer seiner Abhandlungen über die wasserfreien Säuren entwickelte Gerhardt[1]) in ausführlicher und klarer Weise die Typentheorie in ihrer neuen Gestalt. Zu den vorher aufgestellten Typen: Ammoniak (Hofmann) und Wasser (Williamson) fügte er den Wasserstofftypus und den Chlorwasserstofftypus. Eine Andeutung darüber, daß der Wasserstofftypus auch für die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe verwendbar ist, war schon früher von Brodie gemacht worden. Gerhardt hebt hervor, wie die früher aufgestellten Theorien über die organischen Verbindungen, die Äthertheorie, Radikaltheorie, die Theorie der organischen Basen, der Amide usw., ein einheitliches Prinzip vermißten. Ein solches mußte, nach ihm, einerseits in den homologen Reihen, andererseits in einfachen Typen gesucht werden, zu denen die Verbindungen geführt werden können. Er äußert:

„Bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft lassen sich die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen zurückführen, deren jeder gewisse Reihen geben kann, ähnlich denjenigen, welche die Ameisensäure und die Stearinsäure, das Kali und die Schwefelsäure darbieten. Diese Typen sind:

Wasser	H_2O
Wasserstoff	H_2
Chlorwasserstoff	HCl
Ammoniak	H_3N

Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, lassen sie die Säuren, die Alkohole, die Äther, die Hydrüre der organischen Radikale, die organischen Chlorverbindungen, die Acetone, die Basen entstehen."

„Die durch einen jeden Typus gegebene Reihe hat ihre äußersten Enden, welche man als positive oder linke Seite und als negative oder rechte Seite bezeichnen kann. Eine organische Gruppe, die den Wasserstoff ersetzt und selbst auf die positive Seite zu setzen ist, wird Verbindungen hervorbringen, die gleichfalls auf diese Seite gehören." Solche sind die Radikale Methyl, Äthyl, Amyl usw. „Sie verhalten sich in der Tat ähnlich wie Kalium oder andere sogenannte elektropositive Metalle; die Oxyde (die Alkohole) und die Alkaloide, welche so entstehen, verhalten sich wie Basen, insofern sie fähig sind, sich mit den auf der entgegengesetzten Seite der Reihe stehenden Säuren zu verbinden."

---

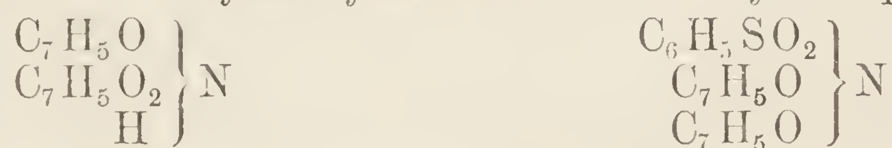
[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 149.

„Andere Atomgruppen, wie z. B. Cyan, Acetyl, Benzoyl, geben, indem sie an die Stelle des Wasserstoffs in den genannten Typen treten, Verbindungen, die von den Wasserstoffverbindungen (Typen) weiter abstehen als die soeben besprochenen Verbindungen, welche mehr rechts, auf der negativen Seite, ihren Platz finden. Die durch diese Atomgruppen gebildeten Oxyde verhalten sich der Schwefelsäure ähnlicher als dem Kali.“

Die umstehende Zusammenstellung (S. 196) kann seine Ansicht verdeutlichen.

„Man ersieht aus dieser Zusammenstellung“, sagt Gerhardt, „wo sich Repräsentanten für die wichtigsten, jetzt bekannten chemischen Spezies verzeichnet finden, daß bei der Festhaltung des Gesichtspunktes der Reihenbildung von den Typen aus dieselbe Theorie auf die Äther wie auf die Basen, auf die Radikale wie auf die Aldehyde, auf die Basen wie auf die Amide Anwendung finden kann.“

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, hat Gerhardt auch die Amide unter den Ammoniaktypus gebracht. Es waren aber damals nur primäre Amide bekannt. Die hierher gehörigen Verbindungen, welche auf der negativen Seite den basischen sekundären und tertiären Aminen entsprechen, fehlten. Diese Lücke wurde von Gerhardt und Chiozza [1853 [1])] ausgefüllt. Der Ersatz der Amidwasserstoffatome in den Amiden durch Säureradikale gelang ihnen vermittels der Säurechloride, und so erhielten sie z. B. Benzoylsalicylamid und Dibenzoylsulfophenylamid:



Sie hoben besonders die saure Natur der sekundären Amide hervor. Es zeigte sich also auch hier, daß „die Eigenschaften der Derivate eines und desselben Typus nicht konstant, sondern innerhalb der Reihe veränderlich sind.“ Schon Hofmann hatte ja auf die sukzessive Abnahme der basischen Eigenschaften des Anilins bei Halogensubstitution aufmerksam gemacht. Das Zurechnen von Basen und Säuren (z. B. Kalihydrat und Schwefelsäure) zum selben Typus (Wasser) war also keineswegs, wie mancher meinte, widersinnig [2]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 296.

[2]) Wurtz wollte anfangs gegen Gerhardt und Chiozza geltend machen, daß diese Amide, in denen der Charakter des Ammoniaks verwischt war, nicht dem Typus Ammoniak angehören, sondern dem Typus Wasser zuzuzählen sind.

Typus	Linke oder positive Seite	Intermediäre Verbindungen	Rechte oder negative Seite
Wasser . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Alkohol	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Äther	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Äthylmethyläther	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essigsäure-Benzoesäure
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigäther	. . . .
Wasserstoff . . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Äthylwasserstoff	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ Äthyl	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ Acetyl (unbekannt)
	. . . .	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ Aceton	. . . .
Chlorwasserstoff . . . . $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffäther	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
Ammoniak . . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Äthylamin	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin	. . . .	. . . .
	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin	. . . .	. . . .

In einer noch umfassenderen Weise wurde die typische Betrachtungsweise Gerhardts in dem allgemeinen Teil seines großen, auch deutsch erschienenen Lehrbuches, „Traité de chimie organique“ (Bd. IV) entwickelt. Sie zeigte sich besonders dazu geeignet, die Übersichtlichkeit des reichen und vielseitigen Stoffes der organischen Chemie zu befördern. Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, und dies sah auch Gerhardt gut ein. Sie hatte für ihn nur die Bedeutung eines vortrefflichen Ausdrucksmittels für die chemischen Beziehungen und Analogien. Sie sollen nicht, ebensowenig wie die chemischen Formeln überhaupt, die wirkliche atomistische Zusammensetzung, die Anordnung der Atome ausdrücken. „Alle solche Vorstellungen“, meint er, „beruhen auf Illusionen, auf falscher Auslegung der Erscheinungen.“

Die Theorie erwies sich, trotz der formalen Anschauungsweise, die ihr eigen war, und trotz des Mangels eines allgemeinen erklärenden oder befruchtenden Inhaltes doch als sehr anwendbar. Die organische Chemie verdankt ihr viele wichtige Entdeckungen, die der gemischten Äther und der Säureanhydride, und vor allem die der mehrwertigen Alkohole (s. unten). Und noch wichtiger war, daß in diesen neuen allgemeinen Typen ein viel tieferer Sinn verborgen lag, als die Begründer und Anhänger der Theorie es ahnen konnten.

Sie erfuhr in den nächsten Jahren durch Aufstellung der multiplen und gemischten Typen eine Erweiterung, von der weiter unten die Rede sein wird.

Einer der ersten Vorkämpfer für die Typentheorie in Deutschland war Limpricht. Sein in den Jahren 1855—1856 erschienener „Grundriß der organischen Chemie“ hat sehr dazu beigetragen, die jüngere Generation Deutschlands mit den Ideen der Gerhardtschen Typentheorie bekannt und vertraut zu machen. Er hat diese Ideen nicht überschätzt, sondern durchaus richtig gewürdigt. „Das Gerhardtsche System“, äußerte er in seinem einige Jahre später erschienenen Lehrbuche, „ist noch weit entfernt, ein vollkommenes zu sein. Es bildet nur den Übergang zu einem besseren System, für welches es alle Keime in sich trägt“, eine Voraussage, die auch bald in Erfüllung ging.

Die neuere Typentheorie ist als die Gerhardtsche bezeichnet worden, und dies ist keineswegs unberechtigt, wenn er auch den Begriff der einfachen Typen nicht eingeführt hat. Mit Dumas' Typen, welche nur der Tatsache Ausdruck gaben, daß bei der Substitution von einem Elemente durch ein anderes die

atomistische Form nicht verändert wird und also „der Typus der usprünglichen Verbindung erhalten wird“, haben die neuen Typen wenig gemein; in Regnaults mechanischen Typen lag aber schon die Andeutung einer generellen typischen Auffassung. Laurent hatte schon im Jahre 1846 den Alkohol und den Äther auf das Wasser bezogen, und Hunt (in Amerika) hatte einige Jahre später Ideen über Typen ausgesprochen, unter anderen das Wasser als das erste Glied in der homologen Reihe der Alkohole betrachtet. Seine Arbeiten wurden aber erst viel später, nach dem Tode Gerhardts, in Europa bekannt[1]). Der Typus Ammoniak ergab sich aus Wurtz' und namentlich aus Hofmanns Untersuchungen, und der Wassertypus wurde von Williamson aufgestellt. Die Arbeiten des letztgenannten waren die entscheidensten auf diesem Gebiete, und dieser hat auch die typische Betrachtungsweise in bezug auf die Alkohole, Äther und Säuren zuerst klar ausgesprochen. Es ist aber das Verdienst Gerhardts, diesen Begriff der Typen in ihrer allgemeinen Bedeutung und Tragweite gefaßt und ihn als ein für alle Gebiete der Chemie gültiges Prinzip ausgesprochen und verwirklicht zu haben. Die Typentheorie erscheint außerdem als eine reife Frucht der von Gerhardt (und Laurent) während eines Dezenniums eingeschlagenen Forschungsrichtung, welche durch diese Theorie ihre Krönung erhielt. Am richtigsten bezeichnet man sie wohl, wie man es auch meistens tut, als die Williamson-Gerhardtsche Typentheorie.

Wenn Gerhardt[2]) selbst für sich die Vaterschaft der Theorie vindizierte, so geschah es eben, weil sie aus einer Anschauungsweise herausgewachsen war, für die er lange gekämpft und für die ihm so viele Schmähworte und Hiebe zuteil geworden waren. „Der Hauptpunkt“, sagt er, „welcher jetzt die Chemiker in zwei Parteien trennt, liegt in dem relativen Atomgewicht zwischen Oxyden und Oxydhydraten, Äther und Alkohol, den sogenannten wasserfreien und sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren. Nach der älteren Schule sind in allen Oxydhydraten, im Alkohol wie in den sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren, die Elemente des Wassers enthalten. Dies nun habe ich zuerst vor allen anderen Chemikern geleugnet: Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, sagte ich, enthalten kein Wasser; Berzelius und die ältere Schule verdoppelten die Atomgewichte dieser Körper und

---

[1]) Eine Prioritätsreklamation in bezug auf die Typentheorie hat Sterry Hunt im Jahre 1861 gemacht (Compt. rend. **52**, 247).

[2]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 198 (1854).

meinten, sie enthalten Wasser. Dies ist der Fundamentalunterschied zwischen den beiden Theorien." „Lange Zeit", fährt er fort, „bin ich allein mit Laurent der Verteidiger meiner Meinung geblieben; später schloß sich uns Chancel an, und noch später Williamson. Beide letztere Chemiker haben fast zu gleicher Zeit ihre vortrefflichen Versuche über die Äther veröffentlicht; ihre Resultate waren wichtige Beiträge zur weiteren Begründung der neuen Theorie, um die sich allerdings Williamson eigene Verdienste erworben hat; aber lange vor ihm derivierten Laurent und ich vom Wasser den Alkohol und den Äther und schrieben sie AeHO und Ae^2O."

Die Opposition blieb natürlich nicht aus. Sie war indessen nur eine Fortsetzung der früheren Angriffe auf die Gerhardt-Laurentsche Anschauungsweise, wenn sie sich nun auch gegen Williamson und die Typentheorie richteten. Kolbe, der den Unwillen Berzelius' gegen die französische Schule geerbt hatte, ging hier an der Spitze. Neue sachliche Argumente konnten seitens der Opposition kaum angeführt werden. Wo solche aber vorgeführt wurden, beruhten sie, wenigstens teilweise, auf einem Mißverständnis der Bedeutung der neuen Lehre. Dies zeigte sich deutlich in den „kritischen Bemerkungen zu Williamsons Wasser-, Äther- und Säuretheorie", die Kolbe im Jahre 1854 veröffentlichte. Er beruft sich hier speziell auf die negativen Resultate, welche Wrightson erhalten hatte bei Versuchen, durch Einwirkung von Kali auf eine Mischung von Cyanäthyl und Cyanamyl eine Säure zu gewinnen, welche sowohl Äthyl als Amyl enthielt und deren Bildung nach Kolbe, Williamsons Theorie gemäß, zu erwarten wäre. Williamson zeigte, wie diese ganze Argumentation auf einer falschen Deutung der Theorie beruhte und nur die Richtigkeit seiner Auffassung bestätigte. „Denn", sagte er, „ungeachtet daß Kolbe die neuen Ideen leugnet, nimmt er doch, ohne es zu wissen und zu wollen, die leitenden Prinzipien derselben an und verrät in seiner eigentümlichen Ausdrucksweise dieselben Ansichten, welche er bestreiten wollte." Wie sich die theoretischen Anschauungen auf dieser gegnerischen Seite positiv gestalteten, wird im nächsten Kapitel besprochen.

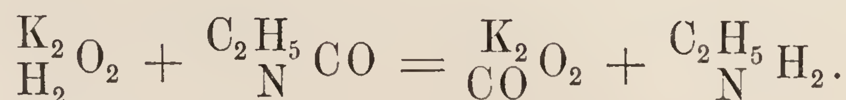
X.

Die mehrfachen und gemischten Typen. Kekulés Betrachtungen. Kolbes gepaarte Radikale. Franklands Untersuchungen. Atomigkeit der Radikale und Elemente. Klarlegung und Befestigung der Molekül- und Atombegriffe. Chemikerversammlung in Karlsruhe 1860.

„Im Nebel der Radikale waren
die Atome den Blicken verhüllt.“
Kekulé.

Wir wollen zunächst der Weiterentwickelung der Typentheorie folgen, bis zu dem Punkte, wo die wahre Idee derselben erkannt wurde. Die Erkenntnis, daß gewisse Verbindungen nicht auf die einfachen, sondern auf die kondensierten und gemischten Typen zu beziehen sind, war von großer Bedeutung, indem sie zum Begriff der zwei- und mehrwertigen oder „zwei- und mehrbasischen“ Radikale führte. Es waren die mehrbasischen Säuren, welche hier den Ausgangspunkt bildeten. Die Existenz einer Verschiedenheit in der Basizität der Säuren war zu dieser Zeit schon allgemein anerkannt, wenn auch nicht ganz unbestritten. Diese Tatsache führte aber nicht unmittelbar zu der Einsicht, daß die Verschiedenheit mit einer verschiedenen Basizität der Radikale zusammenhängt. Erst durch die typische Auffassungsweise der Säuren trat dies klar hervor.

Schon Williamson hatte die Schwefelsäure auf das doppelte Wassermolekül $\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}O_2$ bezogen, also $\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}O_2$, und für die Bildung der Amine bei der Reaktion von Wurtz stellte er folgende Formel auf[1]) (1851):



$$\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}O_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\N\end{matrix}CO = \begin{matrix}K_2\\CO\end{matrix}O_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\N\end{matrix}H_2.$$

---

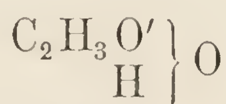
[1]) Journ. Chem. Soc. 4, 350.

Die Kohlensäure (Kaliumcarbonat) wäre also aus dem doppelten Wassertypus herzuleiten, und Williamson sprach sich hierüber folgendermaßen aus: „Das Atom CO ist mit zwei Wasserstoffatomen äquivalent; indem es sie ersetzt, hält es zwei Atome des Kalihydrats, in welchen der Wasserstoff enthalten war, zusammen, wodurch notwendig eine zweibasische Verbindung, das kohlensaure Kali entsteht."

Dieselbe Äquivalenz besitzt, nach Williamson, auch das doppelte Kohlenoxyd oder das Radikal der Oxalsäure. Diese und ihr Äther werden durch die Formeln $\left.\begin{matrix} H_2 \\ (C_2O_2) \end{matrix}\right\} O_2$ und $\left.\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ (C_2O_2) \end{matrix}\right\} O_2$ ausgedrückt.

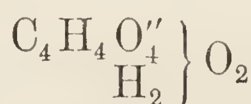
Gerhardt hat die Idee der kondensierten Typen gleich angenommen, als er, nach der Entdeckung der wasserfreien Säuren, die typische Betrachtungsweise als eine allgemeine Theorie geltend machte. Er schrieb unmittelbar nach dieser Entdeckung: „Die zweibasischen Säuren sind zwei Moleküle Wasser, H_4O_2, in denen die Hälfte des Wasserstoffs durch eine komplexe Gruppe ersetzt ist. Die dreibasischen Säuren sind drei Moleküle Wasser, H_6O_3, in denen die Hälfte des Wasserstoffs ersetzt ist. CO ersetzt H_2, PO ersetzt H_3. Cela peut mener loin" [1]).

Diese Ansichten wurden dann von Odling weiter entwickelt und namentlich auf die anorganischen Säuren angewendet und, was noch wichtiger war, auch auf die Metallbasen ausgedehnt, wodurch die verschiedene Basizität der Metalle zum Vorschein kam. Es mag erwähnt werden, daß Odling die Basizität der Radikale durch Striche neben den Symbolen derselben ausdrückte.



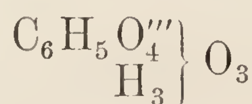
$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O$

Essigsäure



$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

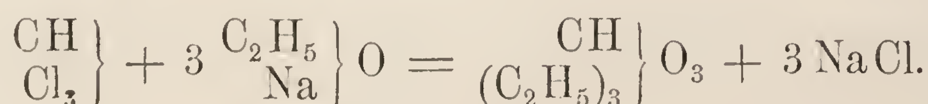
Weinsäure



$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

Citronensäure

Von besonderem Interesse war eine Beobachtung von Kay, einem Schüler Williamsons. Er erhielt bei Einwirkung von Äthyloxydnatron (Natriumäthylat) auf Chloroform einen Äther, welcher als dreibasischer Ameisenäther bezeichnet wurde, und dessen Bildung er nach folgender Formel ausdrückte:



$$\left.\begin{matrix} CH \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3 + 3\,NaCl.$$

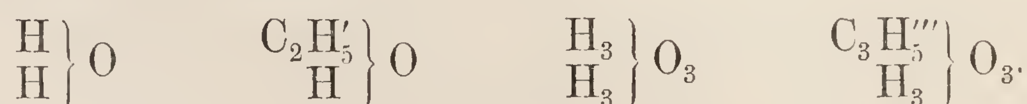
---

[1]) Brief an Chancel (1852). Ch. Gerhardt, Sa vie etc., S. 403.

Williamson sah in dieser Verbindung die Reste von drei Molekülen Alkohol, welche durch das dreiwertige Radikal CH zusammengehalten werden. In ähnlicher Weise ließ sich das Chloroform auf den dreiwertigen Chlorwasserstofftypus beziehen. Die Auffassung von der verschiedenen Basizität der Radikale wurde hier zum erstenmal auf ein Kohlenwasserstoffradikal angewendet. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung wurde bald darauf durch die Untersuchungen Berthelots über das Glycerin bekräftigt.

Schon Chevreul hatte auf die Beziehung zwischen dem Glycerin und dem Alkohol hingewiesen und die Analogie zwischen den Fetten und Säureäthern hervorgehoben, indem er die gleichartige Zersetzungsweise dieser Verbindungen durch Alkali betonte. Seine Ansichten über den Verseifungsprozeß wurden von Dumas und Boullay bestätigt. Berthelot und de Luca[1]) hatten eine umfassende Untersuchung über das Glycerin vorgenommen, die 1854 in ihren wesentlichen Teilen vollendet worden war. Er kam zu dem wichtigen Ergebnis, daß das Glycerin sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Säuren verbinden kann, nämlich mit 1, 2 und 3 Äquivalenten derselben unter Austritt von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. So stellte er das Mono-, Di- und Tristearin, sowie die entsprechenden drei Chlorhydrine dar. Er hebt hervor, daß das Glycerin dem Alkohol gegenüber dieselbe Beziehung zeige, wie die Phosphorsäure der Salpetersäure gegenüber. Berthelot führte zuerst den Begriff „mehratomige Alkohole" (alcools polyatomiques) ein und bezeichnete das Glycerin als dreiatomigen Alkohol. Zu derselben Zeit hatte Williamson das von Sobrero entdeckte Nitroglycerin näher untersucht, beobachtete seine Zersetzung durch Alkalien in Glycerin und Alkalinitrat und interpretierte richtig seine Zusammensetzung als $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$.

Aus diesen Arbeiten folgerte Wurtz, daß das Nitroglycerin, Triacetin, Tristearin usw. gleiche Konstitution besaßen, insofern, als 3 Atome Wasserstoff in diesen durch drei Säureradikale ersetzt seien. Um seiner Ansicht einen präziseren Ausdruck zu geben, bezog er das Glycerin auf den dreifachen Wassertypus, während der gewöhnliche Alkohol sich, seiner Meinung nach, aus dem einfachen Wassertypus ableitet:

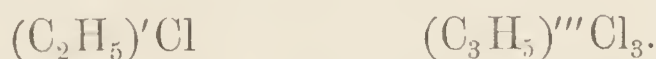


$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 88, 304; 92, 301.

Das Glycerin war also ein Agglomerat von 3 Mol. Wasser, in welchem drei Wasserstoffatome durch das dreiwertige Radikal C_3H_5 ersetzt waren, während der gewöhnliche Alkohol aus 1 Mol. Wasser durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das einwertige Radikal C_2H_5 abgeleitet werden kann.

Es war also hieraus ersichtlich, warum der gewöhnliche Alkohol mit einer Säure nur einen Äther, das Glycerin dagegen drei bilden kann. Es werden nämlich, wie Wurtz hervorhebt, die drei noch rückständigen typischen Wasserstoffatome sukzessive durch Säureradikale ersetzt. Diese Beziehung zwischen Alkohol und Glycerin fand auch in den Chlorwasserstoffäthern ihren Ausdruck:



$$(C_2H_5)'Cl \qquad\qquad (C_3H_5)'''Cl_3.$$

Weiter machte Wurtz darauf aufmerksam, daß das Radikal in Propylalkohol, C_3H_7, einwertig ist und durch Verlust von H_2 in das dreiwertige Radikal des Glycerins, C_3H_5, übergeht.

Wurtz ging nun einen Schritt weiter[1]). Gab es zwei Klassen von Alkoholen, $\left.\begin{matrix}X'\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}X'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, so schien es gerechtfertigt, auch die Existenz von Alkoholen $\left.\begin{matrix}X''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ anzunehmen, und er war bestrebt, solche darzustellen, was ihm auch gelang.

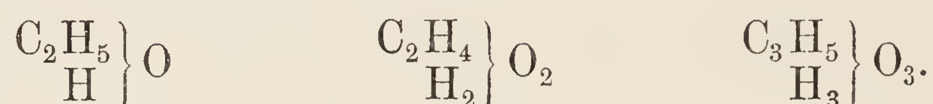
Als Ausgangsmaterial wählte Wurtz das Äthylenjodid und ließ auf dasselbe Silberacetat einwirken. Er hatte schon früher, bei der Darstellung des Butylalkohols, gefunden, daß die Silbersalze organischer Säuren zu doppelten Umsetzungen sehr geeignet sind. Auch hier versagte die Reaktion nicht. Es bildete sich eine Verbindung, die sich durch Alkalien in Essigsäure und einen Alkohol, $C_2H_6O_2$, spalten ließ. Auf diese Weise wurde (1856) das Glykol zum erstenmal gewonnen. Dieser Name wurde gewählt, um die Beziehungen des Körpers einerseits zum Glycerin, andererseits zum Alkohol anzudeuten. Die nähere Untersuchung des neuen Alkohols zeigte, daß er in seinem chemischen Verhalten nach allen Richtungen hin mit dem gewöhnlichen Alkohol übereinstimmt, mit dem Unterschiede jedoch, daß in demselben nicht ein, sondern zwei Wasserstoffatome durch andere Elemente und Gruppen ersetzt werden können. So stellte Wurtz die beiden Natriumverbindungen des Glykols

---

1) Compt. rend. **43**, 199; Ann. Chem. Pharm. **100**, 110.

dar, ferner eine große Anzahl von Äthern, welche ein oder zwei Alkyle sowie einen oder zwei Säurereste enthalten. Auch konnte er gleichzeitig zwei verschiedene Alkyle oder Säurereste in das Glykol einführen und so gemischte Äther erzeugen. Es konnte also kein Zweifel über die Natur des neuen Alkohols walten.

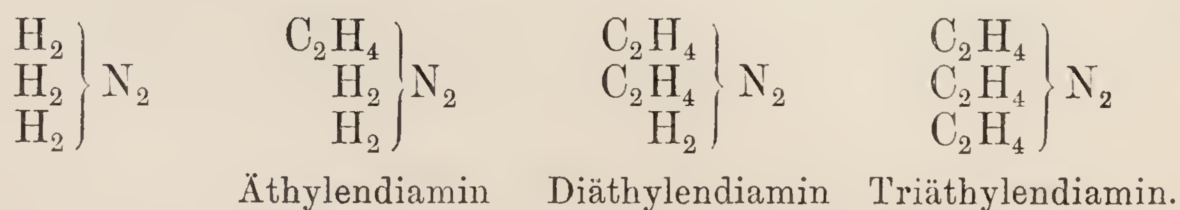
Man kannte somit drei Klassen von Alkoholen, einwertige, zweiwertige und dreiwertige, oder einsäurige, zweisäurige und dreisäurige, wie sie jetzt genannt wurden:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Kurz nachher stellte Wurtz auch die den Propyl-, Butyl- und Amylalkoholen entsprechenden zweisäurigen Alkohole dar. Wie bedeutungsvoll diese Entdeckungen für die Befestigung der Typentheorie waren, ist ohne weiteres ersichtlich. Außerdem bildete das Glykol den Ausgangspunkt umfassender Untersuchungen, die in den folgenden Jahren von Wurtz ausgeführt wurden und in engstem Zusammenhang mit der Entwickelung der Kenntnisse von den organischen Verbindungen zu dieser Zeit standen. Wir kommen auf diese Arbeiten zurück, wollen hier nur auf die Gewinnung der Glykolsäure durch Oxydation des Glykols, die der Milchsäure durch Oxydation des Propylenglykols, die Darstellung des mit dem Aldehyd isomeren Äthylenoxyds und die Auffindung der Oxyäthylenbasen hinweisen. Mittels der zur Bereitung der Glykole angewandten Methode gelang es Wurtz 1857 aus dem Bromid $C_3H_5Br_3$ auch das Glycerin künstlich darzustellen.

Den zweisäurigen Alkoholen schlossen sich nun auch die zweisäurigen Basen an. Cloëz hatte 1853 durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid Basen erhalten, die er durch die Formeln C_2H_3N, C_4H_5N und C_6H_7N ausdrückte und Formyliak, Acetyliak und Propyliak nannte. Nachdem das Äthylen als zweiwertiges Radikal erkannt war, wurde die Konstitution dieser Basen von Hofmann richtig interpretiert. Das Äthylen trat als Substituent in zwei Moleküle Ammoniak ein, und diese Basen konnten also auf den doppelten Ammoniaktypus bezogen werden:



$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

Äthylendiamin Diäthylendiamin Triäthylendiamin.

Die vollständige Erledigung dieser Untersuchungen über die Polyamine erforderte mehrere Jahre (1858—1863). Die Deutung dieser Basen als Diamine erregte energischen Widerspruch seitens Cloëz, der sie als Monamine betrachten wollte.

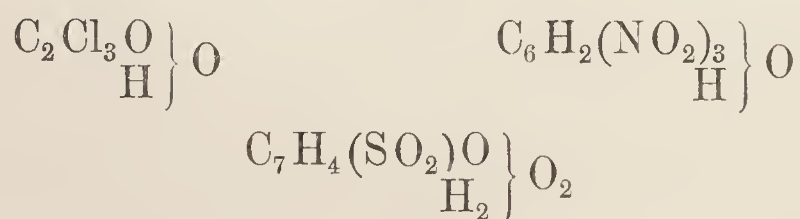
Zu gleicher Zeit wie Wurtz war Buff mit Versuchen beschäftigt, den Äthylenalkohol zu gewinnen, wobei er von Äthylenchlorid und -bromid ausging. Es gelang ihm zwar nicht, den Alkohol selbst zu erhalten, wohl aber Derivate desselben, aus denen die zweiwertige Natur des Äthylenradikals deutlich hervorging. Aus Äthylenchlorid und Schwefelcyankalium gewann er das Sulfocyanäthylen, $C_2H_4(CNS)_2$, welches durch Oxydation in die äthylenschweflige Säure, $C_2H_4(SO_3H)_2$, die unter dem Namen Disulfätholsäure bekannt war, überging. In einer besonderen Abhandlung[1]), betitelt: „Über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe", zeigte er in klarer Weise die Beziehungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Säuren zueinander. „Diese mannigfaltigen Metamorphosen", sagt er, „die wie ein Gewebe die Säuren mit den Alkoholen verbinden und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe zu einem zusammengehörenden Ganzen vereinigen, müssen in der Konstitution derselben begründet sein." Er will klarlegen, wie die verschiedenen Radikale, z. B. CH, CH_2 und CH_3, sowie C_2H_3, C_2H_4 und C_2H_5, eine verschiedene Anzahl Wasserstoffatome vertreten können und desto mehr, je weniger Wasserstoff sie enthalten. Gewisse Radikale können sich mit einem und mit drei Äquivalenten verbinden. „Das Allyl vertritt in den meisten Verbindungen, welche von diesem Radikal bekannt sind, ein Atom Wasserstoff. In anderen Verbindungen tritt dasselbe Radikal als Stellvertreter für drei Atome Wasserstoff auf; das Glycerin, die natürlichen Fette und die denselben entsprechenden Verbindungen von Berthelot gehören hierher." Die Säureradikale betrachtet er als aus den Kohlenwasserstoffradikalen durch Ersatz von Wasserstoff mit Sauerstoff entstanden, also aus Äthyl, C_2H_5, das Acetyl, C_2H_3O; aus Allyl, C_3H_5, das Radikal der Akrylsäure, C_3H_3O; aus Äthylen, C_2H_4, das Oxalyl, C_2O_2, usw. Die Oxalsäure entspricht also dem Äthylenglykol (Wurtz hatte sie tatsächlich durch Oxydation desselben erhalten), die Bernsteinsäure ist das Sauerstoffsubstitutionsprodukt des Butylenglykols usw. Buffs Betrachtungen zeigen deutlich, wie schon zu dieser Zeit, dank der Typentheorie, die früher sich entgegenstehenden Ansichten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 219.

der Radikal- und Substitutionstheorien zu einem einheitlichen Ganzen ausgeglichen waren.

Noch bemerkenswerter ist eine im folgenden Jahre (1857) veröffentlichte Abhandlung von Kekulé, „Über die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale [1].“ Die hier mitgeteilten Ansichten sind, wie er selbst sagt, nur „eine weitere Ausführung der leitenden Ideen, die Williamson gelegentlich mitgeteilt hat“. Kekulé wurde zu seinen Betrachtungen speziell veranlaßt durch die Arbeiten über die Sulfosäuren von Limpricht, Mendius und v. Uslar. Sie nahmen in diesen Säuren ein durch Substitution von Wasserstoff im Radikal gebildetes (gepaartes) Radikal an. Das Wort „gepaarte Verbindungen“ wurde zu dieser Zeit noch allgemein benutzt, wenn auch der Begriff sich etwas verändert hatte. Die Paarlingstheorien von Berzelius waren namentlich von Kolbe und Frankland in ihren Hauptzügen aufrecht erhalten und weiterentwickelt worden. Sie vertraten eine Richtung in der Chemie, für welche die typische Auffassungsweise unverständlich und verwerflich war. Wir kommen auf diese Ideenrichtung weiter unten zurück. Wesentlich unabhängig von diesen Ansichten stand der Begriff von den „corps copulés“ (später corps conjugés) oder der „gepaarten Verbindungen“, wie ihn Gerhardt aufgestellt und entwickelt hatte. Zu diesen Verbindungen wurden nunmehr fast alle Substanzen gerechnet, welche durch substituierende Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure usw. auf organische Materialien gebildet werden. Die Begrenzung dieser Körperklasse war indessen schwer und oft sehr willkürlich. Um auch diese Verbindungen unter die typische Auffassungsweise bringen zu können, nahm Gerhardt die gepaarten Radikale an, welche Wasserstoff in den Typen ersetzen können. Er drückte also z. B. die Zusammensetzung der Trichloressigsäure, der Pikrinsäure und der Sulfobenzoesäure durch die Formeln



$$\left.\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_4(SO_2)O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

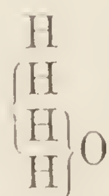
aus. Der Substituent trat also als Bestandteil des Radikals und nicht direkt in dem Typus hervor. In derselben Richtung gingen

---

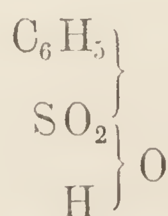
[1]) Ann. Chem. Pharm. **104**, 129.

die Anschauungen Limprichts über die Zusammensetzung der Sulfosäuren. Kekulé zeigte nun in seiner oben genannten Abhandlung, wie durch die Annahme von gemischten Typen die Scheidung von gepaarten und anderen Verbindungen unnötig wird.

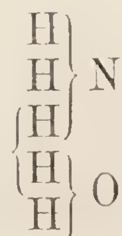
Die Idee der gemischten Typen war nicht ganz neu. Williamson hatte gefunden, daß bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelsäure nicht nur das früher bekannte Chlorid SO_2Cl_2, sondern auch ein Zwischenglied, $ClSO_2OH$, entsteht. Er formulierte die Entstehung dieser Verbindung so, daß in einem Molekül H_2O und einem Molekül HCl je ein Atom Wasserstoff durch das Radikal SO_2 ersetzt wird, wodurch beide Moleküle zu einem einzigen zusammengeschweißt werden. Weiter hatte Gerhardt die Aminsäuren auf den Typus Ammoniak + Wasser bezogen. Kekulé hebt hervor, daß alle sogenannten gepaarten Verbindungen, „für die man bisher Spezialhypothesen nötig hielt", in derselben Weise wie die übrigen organischen und anorganischen Körper auf Typen bezogen werden können, in welchen Wasserstoff durch Radikale vertreten ist. „Sie folgen denselben Gesetzen, die für alle chemischen Verbindungen gültig sind." Dies hatte schon Limpricht ausgesprochen, und der Gedanke war also nicht neu. Das Neue lag darin, daß er nicht das gepaarte Radikal als solches, sondern zwei verschiedene Radikale als Substituenten in dem Typus annahm, also z. B. in der Benzolsulfonsäure nicht $(C_6H_5 . SO_2)$, sondern C_6H_5 und SO_2. Die Typen, aus denen sich diese Verbindungen herleiten lassen, sind entweder multiple oder gemischte Typen. Die letztgenannten können aus Wasserstoff und Wasser, Ammoniak und Wasser, Ammoniak und Wasserstoff usw. kombiniert sein, wie folgende Beispiele zeigen:



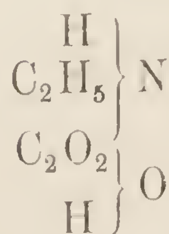
Typus Wasserstoff-Wasser



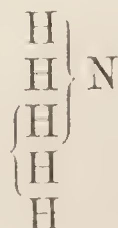
Sulfobenzolsäure



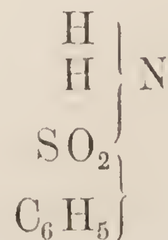
Typus Ammoniak-Wasser



Äthyloxaminsäure



Typus Ammoniak-Wasserstoff



Phenylsulfamid.

„Wir geben gern zu“, sagt Kekulé, „daß solche Formeln auf den ersten Blick etwas kompliziert erscheinen und daß sie namentlich ungebührlich viel Raum in Anspruch nehmen, man wird aber andererseits zugeben müssen, daß sie besser als die gewöhnlich gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die durch sie dargestellt werden sollen.“ Sie hatten ja auch nur den Zweck, zu zeigen, daß die komplizierten, gepaarten Verbindungen keine besondere Körperklasse bilden, sondern denselben Analogien unterliegen, wie die übrigen einfacheren Verbindungen.

Zu bemerken ist, daß Kekulé außer den drei Haupttypen (H_2, H_2O, H_3N) auch Nebentypen benutzte, welche durch einfache Vertretung eines Atoms durch ein ihm äquivalentes anderes Atom entstehen, also z. B. HCl als Nebentypus von H_2, H_2S als Nebentypus des H_2O und H_3P als Nebentypus von H_3N. Diese können auch in multiplen und gemischten Typen auftreten. Die große Analogie zwischen Ammoniak und Phosphorwasserstoff wurde gerade zu dieser Zeit (1857) durch die theoretisch wichtigen Untersuchungen von Hofmann und Cahours über die organischen Phosphorverbindungen klargelegt.

Die Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen zu multiplen oder gemischten Typen kann, wie Kekulé hervorhebt, nur dann stattfinden, wenn durch Eintritt eines mehratomigen Radikals an die Stelle von zwei oder drei Atomen H eine Ursache des Zusammenhaltes vorhanden ist. Ein einatomiges Radikal kann nie zwei Moleküle der Typen zusammenhalten, ein zweiatomiges Radikal dagegen kann entweder zwei Moleküle der Typen vereinigen oder auch zwei Atome H in einem Molekül des Typus ersetzen, z. B. $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$, Cyansäure. Ein dreiatomiges Radikal vereinigt ebenso drei Moleküle der Typen oder tritt an Stelle von drei Atomen in zwei Molekülen H_2O usw. Es war also hier die verschiedene Wertigkeit oder Atomigkeit der Radikale klar ausgesprochen. Was sind denn die Radikale und was bedingt ihre verschiedene Atomigkeit? „Nach unserer Ansicht“, sagt Kekulé, „sind Radikale nichts weiter als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste. In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein größerer oder geringerer Teil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder größeres Radikal angenommen werden.“ „Die Natur und besonders die Basizität der in bestimmten Reaktionen unzersetzt bleibenden Reste (Radikale)

ist wesentlich bedingt durch die Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radikal enthaltenen in chemischen Eigenschaften stark differierenden Atome. Eine Substanz erscheint als Verbindung eines einatomigen Radikals, wenn sie ein Atom eines Elementes enthält, das in seiner chemischen Natur mit dem Rest kontrastiert. Ebenso wird eine Substanz, welche zwei solcher Atome enthält, als Verbindung eines zweiatomigen Radikals erscheinen."

Die einfachste Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, das Sumpfgas, CH_4, fährt Kekulé fort, verhält sich selbst weder wie ein Radikal, noch wie die Verbindung eines Radikals. Die Betrachtung des Sumpfgases als Methylwasserstoff ist nur schematisch. Wenn aber ein Atom Kohlenstoff statt mit vier Atomen H mit drei Atomen H und einem Atom Cl verbunden ist, so verhält sich die Verbindung wie das Chlorid eines einatomigen Radikals (Methyl). In derselben Weise erscheint das Chloroform, $CHCl_3$, bei geeigneten Reaktionen als Chlorid eines dreiatomigen Radikals CH (Formyl). Ebenso ist C_2H_5 einbasisch, C_2H_4 zweibasisch, C_2H_3 dreibasisch. Durch Verlust von H ensteht also aus einem einatomigen Radikal ein zweiatomiges, durch Verlust von 2 H ein dreiatomiges.

Diese Betrachtungen über die verschiedene Basizität der Radikale führte Kekulé bis auf die Elemente selbst zurück und kam zu dem logischen Schluß, daß auch diese eine bestimmte aber bei verschiedenen Elementen verschiedene Atomigkeit besitzen. „Die Zahl der mit einem Atom eines Elementes verbundenen Atome anderer Elemente ist abhängig von der Basizität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandteile. Die Elemente zerfallen in dieser Beziehung in drei Hauptgruppen:

1. Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K;
2. zweibasische oder zweiatomige (II), z. B. O, S;
3. dreibasische oder dreiatomige (III), z. B. N, P, As.

Daraus ergeben sich die drei Haupttypen: $I + 1, II + 2\,I, III + 3\,I$, oder in einfachen Repräsentanten HH, OH_2 und NH_3." Er geht noch einen Schritt weiter. „Der Kohlenstoff ist", sagt er, „wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig, d. h. ein Atom Kohlenstoff ist äquivalent mit vier Atomen H."

Dieser Gedanke von der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs lag schon in der Aufstellung des Sumpfgases, CH_4, als besonderer

Typus verborgen. Kekulé hatte ihn gefaßt, als er im Jahre vorher seine Untersuchungen über das Knallquecksilber veröffentlichte. Zu diesem Typus führte er Chlormethyl, Chloroform, Chlorpikrin, Knallsäure und andere. Er bemerkte jedoch, daß er hier das Wort Typus nicht im Sinne der Gerhardtschen Unitätstheorie verstehe, sondern in dem Sinne, wie es zuerst von Dumas gebraucht wurde.

Die Typentheorie hatte also zur Einsicht der verschiedenen Wertigkeit nicht nur der Radikale, sondern auch der Elementaratome geführt, und damit war der wahre Sinn der Typen selbst klargestellt. Die volle allgemeine Bedeutung dieser Schlußfolgerungen Kekulés, speziell in bezug auf die Kohlenstoffverbindungen, wurde jedoch von den Vertretern der Typentheorie nicht sofort verstanden. Sie mußten erst noch weiter erläutert werden. Man sieht dies z. B. aus den Bemerkungen, welche Limpricht anläßlich des Kekuléschen Artikels macht und die er mit folgenden Worten schließt: „Die Chemie ist heutzutage in ihrer Entwickelung so weit vorgeschritten, daß man mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution vieler Verbindungen feststellen und eine große Anzahl Erscheinungen vorhersagen kann. Kekulés Anschauungsweise, wenn sie auch in sehr nahem Zusammenhange mit der von den meisten Chemikern adoptierten steht, zeigt viele Verbindungen von einem neuen Gesichtspunkte und wird ohne Zweifel für die Chemie fruchtbringend sein.“ Den großen Schritt, den Kekulé getan hatte, merkte man nicht sogleich.

Auch muß bemerkt werden, daß der Begriff der Wertigkeit der Elemente nicht neu war. Man hatte ihn nur nicht so bestimmt und klar formuliert, wie jetzt Kekulé. Wie wir weiter unten sehen werden, war Frankland schon früher, im Jahre 1852, auf ganz anderem Wege — durch eine glückliche Deutung der Konstitution der metallorganischen Verbindungen — zur Erkenntnis der innerhalb gewisser Grenzen bestimmten Sättigungskapazität der Elemente gekommen. Er ist der eigentliche Entdecker dieser Fundamentaleigenschaft der Atome, zu der auch die Typentheorie mit logischer Notwendigkeit führen mußte. Seine Untersuchungen wurden aber bei den Vertretern der Typentheorie wenig berücksichtigt oder nicht gebührend anerkannt, weshalb sie — wenigstens scheinbar — keinen Einfluß auf den Ideengang dieser Forscher ausübten. Unter den letztgenannten hatte Odling im Jahre 1854, also vor Kekulé, den verschiedenen Ersetzungswert der metallischen Atome als Radikale der Basen [KOH,

$\overset{''}{Ca}(OH)_2$, $\overset{'''}{Bi}(OH)_3$] erkannt. Für die organische Chemie war natürlich die Erkenntnis der Wertigkeit der organogenen Elemente und namentlich der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs von besonderer Wichtigkeit.

Wir gehen nun zu der Ideenrichtung von Kolbe und Frankland über, wie sie in den fünfziger Jahren hervortrat und sich entwickelte.

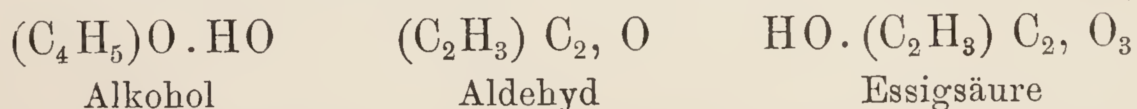
Kolbe und Frankland hatten nicht nur von Berzelius den Radikalbegriff angenommen, wie aus ihren oben erwähnten Versuchen, die Alkoholradikale zu isolieren, hervorgeht (S. 179), sie hatten sich auch seiner Paarlingstheorie angeschlossen. Als der erstgenannte im Jahre 1850 eine Zusammenfassung seiner Ansichten über die chemische Natur und Konstitution der Radikale gab, hat er zugestehen müssen, daß die Auffassung von der Unveränderlichkeit der Radikale nicht mehr aufrecht erhalten werden könne[1]). „Es steht wohl", äußerte er, „außer allem Zweifel, daß die Radikaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr ausreicht, die unzähligen, durch sogenannte Substitution hervorgebrachten Metamorphosen der organischen Verbindungen auf eine angemessene Weise zu erklären, und daß wir beim längeren Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radikale den eben durch die Radikaltheorie gewonnenen sicheren Boden immer mehr verlieren. Die Tatsachen drängen uns vielmehr im gegenwärtigen Augenblick fast gewaltsam zu der Ansicht hin, daß die organischen Radikale veränderliche Atomgruppen sind, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure usw. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten können, wobei die molekulare Gruppierung ihrer Atome unverändert bleibt, und daß dadurch sekundäre Radikale entstehen, welche zum Teil noch mit ähnlichen Eigenschaften, wie die primären, begabt sind."

Durch seine schon genannten Untersuchungen über die Chlorkohlenunterschwefelsäure (Trichlormethylsulfonsäure) und ihre Überführung in Formylunterschwefelsäure (Methylsulfonsäure) hatte Kolbe eine wichtige Stütze geschaffen für die Auffassung Berzelius' von der Essigsäure und Trichloressigsäure als mit Methyl bzw. Kohlenchlorid gepaarte Oxalsäuren, C_2H_3, C_2O_3, HO bzw. C_2Cl_3, C_2O_3, HO ($C = 6$, $O = 8$) (s. S. 128). „Wie dem auch sei", sagt er in seiner Abhandlung über die Radikale, „so läßt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 75, 211; 76, 1.

sich nicht in Abrede stellen, daß die Präexistenz des Methyls in der Essigsäure durch mehrere später entdeckte Tatsachen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen hat." Namentlich die Umwandlung des essigsauren Ammoniaks in Methylcyanür und die Rückbildung der Essigsäure aus diesem, sowie der Zerfall der Essigsäure durch den galvanischen Strom in Methyl und Kohlensäure betrachtet er als wichtige Argumente für diese Annahme.

Bei seinen Versuchen, diese Auffassung auf die Derivate der Essigsäure anzuwenden, stellten sich ihm große Schwierigkeiten in den Weg, er kam aber zu einer anderen, mit dieser sehr nahe verwandten Hypothese, nämlich, daß in den Acetylverbindungen ein Acetylradikal wirklich existiert, daß dies jedoch nicht, wie bisher, als ein aus 4 Äquivalenten Kohlenstoff und 3 Äquivalenten Wasserstoff bestehender Atomkomplex gedacht werden darf, dessen vier Kohlenstoffäquivalente gleiche Funktionen besitzen, daß es vielmehr aus zwei Äquivalenten Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist: Acetyl = $(C_2H_3)\ C_2$, worin C_2 ausschließlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors usw. darbietet. Die Essigsäure wird also durch die Formel $HO.(C_2H_3)\ C_2, O_2$, ausgedrückt. Die Derivate derselben entstehen durch Ersatz eines oder mehrerer Sauerstoffäquivalente durch äquivalente Mengen anderer Atome oder Atomgruppen, z.B. Acetamid, $(C_2H_3)\ C_2, ONH_2$. Die Bildung der Essigsäure unter Vermittelung des Aldehyds aus Alkohol wäre so zu verstehen, daß das Äthyl erst einer Spaltung in Methyl und C_2H_2 unterliegt, welch letzteres sofort oxydiert wird, und die zwei Kohlenstoffäquivalente treten mit dem Methyl wieder zusammen unter Bildung des gepaarten Radikals $(C_2H_3)\ C_2$:



$(C_4H_5)O.HO$	$(C_2H_3)\ C_2, O$	$HO.(C_2H_3)\ C_2, O_3$
Alkohol	Aldehyd	Essigsäure

Die mit der Essigsäure homologen Säuren enthalten statt Methyl Äthyl, Propyl, Amyl usw. mit C_2 gepaart. Nur die Ameisensäure enthält kein Alkoholradikal, sondern Wasserstoff in dem gepaarten Radikal $HO.H\ C_2, O_3$.

Kolbe hat also durch diese Hypothese einerseits der Verschiedenheit der Funktionen der Kohlenstoffatome in den Säuren Ausdruck gegeben, was aber sehr wichtig und ganz richtig war, andererseits den Begriff der gepaarten Radikale einigermaßen verändert.

In den halogensubstituierten Säuren hat die Substitution im Paarling stattgefunden, wodurch neue sekundäre gepaarte Radikale entstanden sind: Acetyl, (C_2H_3) C_2, Chloracetyl, (C_2H_2Cl) C_2, Bichloracetyl, (C_2HCl_2) C_2, Trichloracetyl, (C_2Cl_3) C_2. Alle diese Radikale enthalten das gemeinschaftliche Glied C_2, welches den eigentlichen Angriffspunkt für die einwirkenden Stoffe bildet, nur die Paarlinge sind verschieden. Das analoge Verhalten der betreffenden Säuren und ihrer Derivate zeigt, wie Kolbe hervorhebt, „die untergeordnete Rolle der Paarlinge im Vergleich mit demjenigen Körper, womit sie gepaart sind, und ihren verhältnismäßig geringen Einfluß auf die chemische Natur der Verbindungen der gepaarten Radikale im hellsten Lichte“. Aber ohne Einfluß ist der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor nicht. Wie Hofmann bei den Substitutionsprodukten des Anilins nachgewiesen hatte, wird auch hier der Charakter durch Eintritt des Halogens allmählich verändert.

Als gepaarte Radikale dieser Art betrachtete Kolbe auch die durch Franklands Arbeiten bekannt gewordenen metallorganischen Verbindungen, welche dem Kakodyl oder Arsenikmethyl entsprechen. Jenes wurde als $(C_2H_3)_2$ As angesprochen.

Diese Ansichten über gepaarte Radikale versuchte Kolbe als die Grundlage eines chemischen Systems [1]) auf das ganze Gebiet der organischen Chemie anzuwenden. Sie sollten die Radikaltheorie retten, indem sie die Veränderlichkeit der Radikale und ihre Substitutionsfähigkeit anerkannten. Auch hat Kolbe gegen eine von Berzelius eifrig verteidigte Ansicht, Sauerstoff als Bestandteil der gepaarten Radikale angenommen. Bei alledem war es aber schwierig, die elektrochemische Theorie aufrecht zu erhalten, denn ein Ersatz des Wasserstoffs durch negative Elemente, ohne sonstige Änderung in der Zusammensetzung schien doch dieser Theorie zu widersprechen. Kolbe versuchte die Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß er annahm, daß dasselbe Element verschiedene elektrochemische Zustände annehmen kann. „Der Wasserstoff könnte in den organischen Verbindungen in einem Zustande existieren, wo er von dem gewöhnlichen elektropositiven Elemente abweichende Eigenschaften besitzt.“ „Nicht der positive Wasserstoff und das negative Chlor, Brom usw. würden demnach einander substituieren, sondern Körper, die in ihren elektrochemischen Eigenschaften vielleicht nicht weiter voneinander abstehen, als etwa Sauerstoff und Schwefel.“

---

[1]) Gerhardt nannte diese Auffassung Kolbes „Schnallentheorie“.

„Es wäre unverantwortlich“, äußert er in bezug auf die auf elektrochemische Gegensätze gegründete Radikaltheorie, „wollte man sich von einem einzigen, schwer zu erklärenden Faktum bestimmen lassen, ohne weiteres eine Theorie über Bord zu werfen, welche uns auf den schwierigen Gebieten der organischen Chemie so lange als zuverlässige Führerin gedient hat und uns am sichersten vor den Irrtümern einer Laurent-Gerhardtschen Gesetzsammlung bewahrt, falls man nicht etwas Besseres an die Stelle zu setzen vermag. Dieselbe hat bereits die Metalepsis und Typentheorie überlebt; auch die Kerntheorie nebst der geistreichen Erfindung der paaren Atomzahlen werden ebenso schnell vom Schauplatz abtreten, denn die Chemie ist in der Tat etwas Besseres, als ein bloßes Rechenexempel, wozu Laurent und Gerhardt diese Wissenschaft zu machen versuchen.“

Wie schon oben hervorgehoben wurde, betrachtete Kolbe auch die metallorganischen Verbindungen als gepaarte Radikale. In Übereinstimmung damit müßten die an das Metall gebundenen Alkoholradikale nur wenig Einfluß auf die Natur der Verbindungen ausüben.

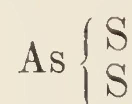
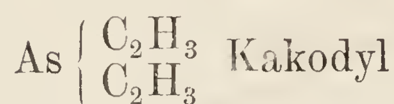
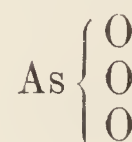
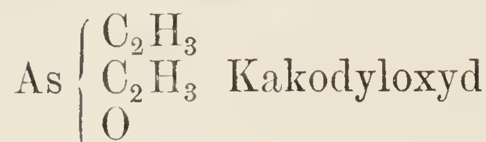
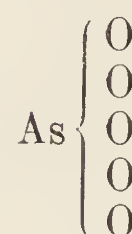
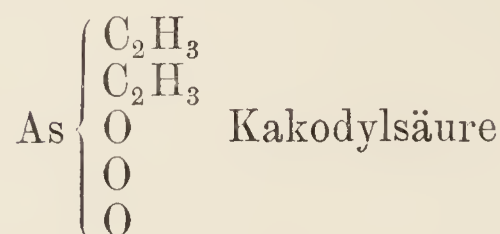
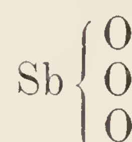
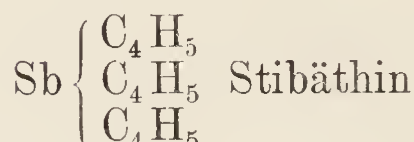
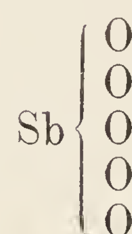
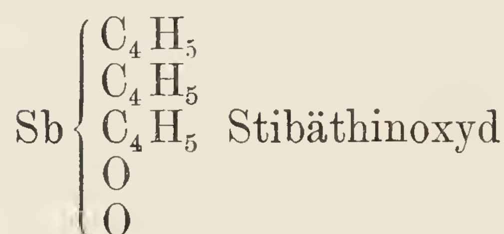
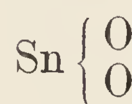
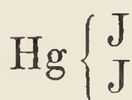
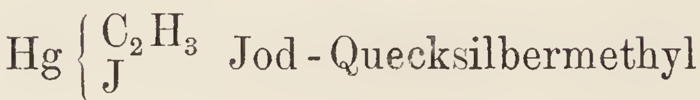
Frankland[1]) zeigte inzwischen, daß die Sättigungskapazität wesentlich davon beeinflußt wird. Während Arsen im freien Zustande die Fähigkeit besitzt, sich mit 5 Atomen Sauerstoff zu verbinden, enthält die höchste Oxydationsstufe des Kakodyls nur 3 Atome Sauerstoff, und während das Zinn zwei Oxydationsstufen bilden kann, gibt das Stannäthyl nur ein Monoxyd. Zu ähnlichen Betrachtungen geben die übrigen metallorganischen Verbindungen Anlaß. Es kann deswegen hier nicht von gepaarten Radikalen die Rede sein, sondern dieses Verhalten zeigt, daß die Sättigungskapazität der Metalle durch Verbindung mit Alkoholradikalen in bestimmter Weise vermindert wird. Frankland wurde hierdurch zu folgenden wichtigen Betrachtungen geführt: „Betrachtet man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die allgemein herrschende Symmetrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Äquivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 329.

dem Äquivalentverhältnis 1:3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3; PO_3, PH_3, PCl_3; SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$; AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ u. a., und nach dem Äquivalentverhältnis 1:5 die Verbindungen NO_5, NH_4O, NH_4J; PO_5, PH_4J u. a. Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Übereinstimmung in der Gruppierung der Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, daß eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmäßigkeit herrscht, und daß die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird. Es war vermutlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmäßigkeit in den komplizierten organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Tatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, daß die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwickelung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist. — Die Bildung und Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, verspricht eine Vermittelung zwischen beiden Theorien (der typischen und der elektrochemischen Auffassungsweise) bewirken zu helfen, welche so lange Zeit die Ansichten der Chemiker entzweiten, und die allzu vorschnell als unverträglich miteinander betrachtet wurden; denn, während es klar ist, daß gewisse Typen von Verbindungsreihen existieren, ist es andererseits ebenso klar, daß die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt.“

Die oben erwähnten Anomalien in bezug auf die Sättigungskapazität der Elemente und Radikale verschwinden gänzlich, hebt Frankland weiter hervor, wenn die Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen jedes Metalles als Molekulartypen für die metallorganischen Verbindungen betrachtet werden, welche sich aus jenen durch Substitution von Sauerstoff, Schwefel usw. durch organische Radikale ableiten. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Unorganische Typen	Metallhaltige organische Derivate
 $As\begin{cases}S\\S\end{cases}$	 $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$ Kakodyl
 $As\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$	 $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{cases}$ Kakodyloxyd
 $As\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$	 $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{cases}$ Kakodylsäure
 $Sb\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$	 $Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$ Stibäthin
 $Sb\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$	 $Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{cases}$ Stibäthinoxyd
 SnO	 $Sn(C_4H_5)$ Stannäthyl
 $Sn\begin{cases}O\\O\end{cases}$	 $Sn\begin{cases}C_4H_5\\O\end{cases}$ Stannäthyloxyd
 $Hg\begin{cases}J\\J\end{cases}$	 $Hg\begin{cases}C_2H_3\\J\end{cases}$ Jod-Quecksilbermethyl

Frankland zeigt ferner, wie diese Verbindungen durch diese Betrachtungsweise in nächste Beziehung zu den von Wurtz und Hofmann untersuchten organischen Basen gebracht werden. Besonders ist, wie schon Gerhardt hervorgehoben hatte, die Analogie zwischen Stibäthin und den Ammoniakbasen auffallend. „Das Stibäthin gibt“, sagt er, „ein bemerkenswertes Beispiel für die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit der Verbindungen nach symmetrischen Formeln, und zeigt, daß die Bildung einer fünfatomigen Gruppe aus einer, welche drei Atome enthält, bewirkt werden kann durch die Aneignung von zwei Atomen, die gleichen oder entgegengesetzten chemischen Charakter haben können“ [Stibäthinoxyd, $Sb(C_4H_5)_3O_2$, und Stibäthyliumoxyd, $Sb(C_4H_5)_4O$].

Frankland war also zu einer typischen Betrachtungsweise übergegangen, obgleich er nicht für seine Betrachtungen die von den Anhängern der neueren Typentheorie aufgestellten einfachen Molekulartypen zugrunde legte. Andererseits war er durch eine richtige Interpretierung der Zusammensetzungsverhältnisse bei den metallorganischen Verbindungen zu der Einsicht gelangt, daß den

elementaren Atomen eine zwar wechselnde, aber innerhalb gewisser Grenzen bestimmte Sättigungskapazität zukomme. Dies geschah schon im Jahre 1853. Frankland ist somit der Begründer der Lehre von der Valenz der Atome. Wie schon erwähnt, drangen die Ansichten Franklands anfangs nicht durch, wohl zunächst deshalb, weil sie nur anorganische Verhältnisse in Betracht zogen, während sie die organischen Verbindungen, denen damals das Hauptinteresse der Chemiker zugewandt war, unaufgeklärt ließen. Anders stellte sich die Sache erst nachdem Kekulé die Atomigkeit der organischen Radikale auf die Valenz des Kohlenstoffs selbst bezogen hatte und somit die Lehre von der Atomigkeit der Elemente auf die organische Chemie übertrug. Den Begriff der Atomigkeit hatte Kekulé jedenfalls von Frankland bzw. Odling übernommen. Inwieweit er dessen selbst bewußt war, läßt sich wohl kaum sicher entscheiden, tatsächlich hat er aber in der in seinem Lehrbuche gegebenen Darstellung der Entwickelung der Ansichten über die Konstitution der organischen Verbindungen Franklands Anschauungen zu erwähnen unterlassen. Einige Jahre später hat er, anläßlich einer Diskussion zwischen Wurtz und Naquet, über die Valenz „sich verpflichtet gefühlt, an den Debatten teilzunehmen". Er sagte bei diesem Anlaß: „Wenn ich mich nicht täusche, bin ich derjenige, welcher den Begriff der Atomigkeit der Elemente in die Chemie eingeführt hat." Eine Folge der einseitigen subjektiven Stellung Kekulés zu dieser Frage war, daß die großen Verdienste Franklands von der jüngeren Generation wenig gekannt und nicht gebührend gewürdigt wurden[1]).

Kolbe verhielt sich anfangs, wie aus verschiedenen Aussprüchen in seinem im Jahre 1854 erschienenen Lehrbuche hervorgeht, skeptisch gegenüber den von Frankland gezogenen Schlüssen, aber im Jahre 1856 erkennt er sie als richtig an. Er kam durch dieselben auf den Gedanken, daß auch in der Kohlensäure (C_2O_4) wenigstens ein Teil der Sauerstoffatome von Wasserstoff oder Alkoholradikalen ersetzt werden könnte.

Den Gedanken, daß die organischen Säuren Derivate der Kohlensäure sind, hatte schon Mitscherlich in den dreißiger Jahren ausgesprochen, und Liebig hatte bei der Veröffentlichung seiner pflanzenphysiologischen Untersuchungen auf die wahrschein-

---

[1]) Siehe E. v. Meyers Geschichte der Chemie, 3. Aufl., S. 286, u. Journ. prakt. Chem., N. F., 83, 189.

lich nahen Beziehungen zwischen der Kohlensäure und den Pflanzensäuren hingewiesen. Kolbe hatte selbst die Essigsäure als Methylkohlensäure angesprochen und auch die Acetone als Kohlensäurederivate betrachtet. Zu ähnlichen Resultaten war Piria in bezug auf die Benzoesäure und das derselben entsprechende Keton und Aldehyd gekommen. Kolbe und Frankland waren bestrebt, die Kohlensäure mit Hilfe des Zinkäthyls in fette Säuren umzuwandeln, aber ehe diese Arbeiten noch abgeschlossen waren, hatte Wanklyn die wichtige Entdeckung gemacht, daß die Kohlensäure bei Einwirkung auf Äthylnatrium in Propionsäure (also Äthylkohlensäure) verwandelt wird[1]. „Diese Tatsache liefert", äußerte Kolbe, „den Fundamentalbeweis für die Richtigkeit meiner jetzigen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, Propionsäure und der verwandten Säuren, und verleiht, wie mir scheint, auch den Vorstellungen über die Konstitution der Aldehyde, Acetone, Alkohole und verwandter Verbindungen eine feste Stütze, welche ich im Bewußtsein ihrer Richtigkeit in meinem Lehrbuche der organischen Chemie antizipierte, ehe noch jener Beweis beigebracht war."

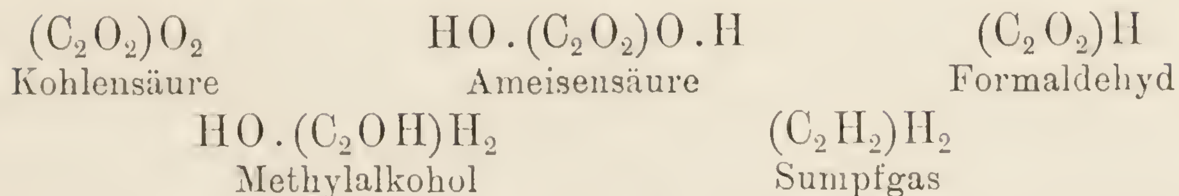
Diese Äußerung findet sich in einer umfassenden Abhandlung von 1859: „Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen; die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Klassifikation der organischen chemischen Körper"[2]. Als Muttersubstanz aller Kohlenstoffverbindungen betrachtete er die Kohlensäure, aus der ja auch die Pflanzen ihr Material aufbauen. Dadurch würde, meint er, ein natürlicher Zusammenhang zwischen den anorganischen und organischen Körpern erhalten, statt der künstlichen, welche Gerhardts Typentheorie geschaffen hatte.

Kolbe bediente sich noch der Äquivalentgewichte und bezeichnete also Kohlensäure C_2O_4 (bzw. $2HO.C_2O_4$). In derselben unterschied er zwei intra- und zwei extraradikale Sauerstoffatome: $(C_2O_2)O_2$. Wird eins der letzteren durch Wasserstoff ersetzt, so resultiert Ameisensäure, werden beide ersetzt, so erhält man den unbekannten Aldehyd, $(C_2O_2)H_2$ (Formaldehyd). Durch Substitution auch der intraradikalen Sauerstoffatome mit Wasserstoff bilden sich Methylalkohol und Sumpfgas.

---

[1]) Im Jahre 1859 hatte Wanklyn auch die Essigsäure synthetisch aus Natriummethyl und Kohlensäure erhalten.

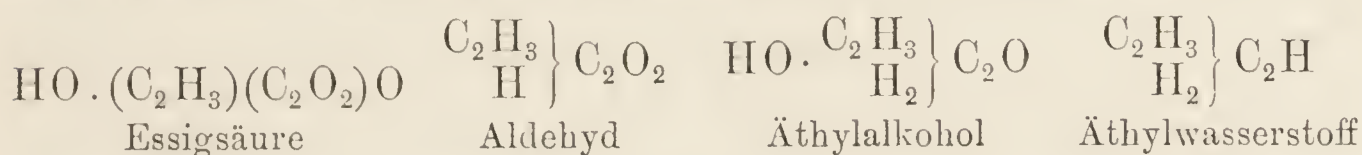
[2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 293.



$(C_2O_2)O_2$ Kohlensäure — $HO.(C_2O_2)O.H$ Ameisensäure — $(C_2O_2)H$ Formaldehyd

$HO.(C_2OH)H_2$ Methylalkohol — $(C_2H_2)H_2$ Sumpfgas

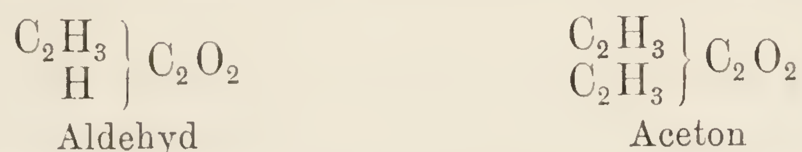
Tritt statt Wasserstoff Methyl an Stelle eines Sauerstoffatoms, so bildet sich Essigsäure, und aus dieser durch weitere Wasserstoffsubstitution Aldehyd, Äthylalkohol und Äthylwasserstoff:



$HO.(C_2H_3)(C_2O_2)O$ Essigsäure — $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Aldehyd — $HO.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$ Äthylalkohol — $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2H$ Äthylwasserstoff

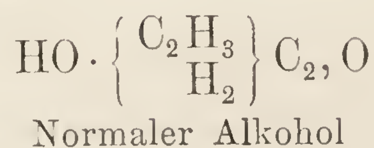
Sieht man von dem willkürlichen Hinzufügen von Hydratwasser ab — einem von der früheren dualistischen Auffassungsweise übernommenen Mißbrauch —, so ist diese Herleitung eine ganz logische. In ähnlicher Weise leiten sich die übrigen Fettsäuren, sowie ihre entsprechenden Aldehyde, Alkohole und Kohlenwasserstoffe ab.

Die Ketone derivieren aus der Kohlensäure in der Art, daß die beiden extraradikalen Sauerstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind, und unterscheiden sich also von Aldehyden dadurch, daß sie statt eines Wasserstoffatoms ein Alkoholradikal enthalten:



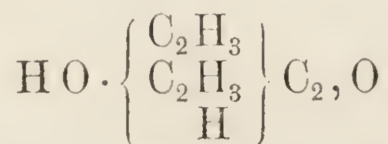
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Aldehyd — $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2$ Aceton

„Denken wir uns", fährt Kolbe fort, „daß in gleicher Weise in den Alkoholen eins bzw. zwei der beiden selbständigen Wasserstoffatome durch ebensoviele Atome Methyl, Äthyl usw. substituiert werden, so resultieren neue, alkoholartige Verbindungen von folgender Zusammensetzung:



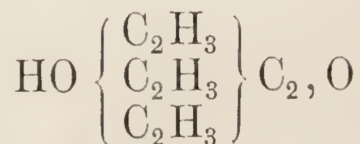
$HO.\left\{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\right.C_2,O$

Normaler Alkohol



$HO.\left\{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\right.C_2,O$

Einfach methylierter Alkohol



$HO\left\{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\right.C_2,O$

Zweifach methylierter Alkohol

Der einfach methylierte Alkohol würde nur isomer, nicht identisch sein mit dem Propylalkohol, und der zweifach methylierte enthält die gleiche Anzahl von Elementen wie der Butylalkohol."

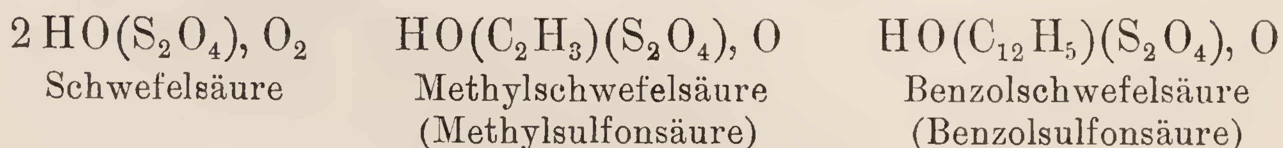
Solche Alkohole waren nicht bekannt, Kolbe ist aber überzeugt, „daß, sobald man nur anfängt, diesen Gegenstand experimentell zu bearbeiten, die Entdeckung derselben nicht lange aus-

bleiben wird. Es läßt sich sogar schon ihr chemisches Verhalten in mehreren Punkten vorausbestimmen". Sie werden voraussichtlich, wie die gewöhnlichen Alkohole, Haloidverbindungen, Merkaptane und Äthersäuren liefern; „aber es können die nach Art jenes zweifach methylierten Alkohols zusammengesetzten Körper nicht wie die normalen Alkohole durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren übergeführt werden, da ihnen jene zwei selbständigen Wasserstoffatome fehlen, auf die sich bei den normalen Alkoholen die Oxydation erstreckt. Die dem einfach methylierten Alkohol analog zusammengesetzten Oxydhydrate, die noch ein selbständiges Wasserstoffatom enthalten, können ebensowenig jene Säuren liefern, wohl aber dem Oxydationsprozeß unterliegen, durch welchen die normalen Alkohole in ihre Aldehyde übergehen. Nur wird hierdurch nicht Aldehyd, sondern Aceton als Oxydationsprodukt resultieren."

Die Voraussage über die Existenz und die Eigenschaften der sekundären und tertiären Alkohole wurde vollkommen bestätigt [Friedel entdeckte (1862) den sekundären Propylalkohol und Butlerow stellte 1863 den tertiären Butylalkohol dar]. Dies zeigte, wie richtig Kolbe bei seinen Interpretierungen vorgegangen war.

Die Existenz von mehrbasischen Säuren, die Kolbe gleich Berzelius bestritten hatte, gibt er jetzt zu und leitet sie von zwei bzw. drei Molekülen Kohlensäure ab, durch Vertretung von zwei bzw. drei extraradikalen Sauerstoffatomen durch zwei- bzw. dreiatomige Radikale, z. B. Bernsteinsäure $2\,HO(C_4H_4)\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Auch dieser Gedanke, die Basizität der Säuren durch die Zahl der Kohlensäuremoleküle zu bestimmen, aus denen die Säure sich ableiten ließ (Anzahl der Carboxyle, wie wir sagen) war richtig.

Von den übrigen wichtigen Erörterungen in dieser Abhandlung Kolbes ist noch zu beachten, daß er auf den Parallelismus zwischen den Abkömmlingen der Kohlensäure und der Schwefelsäure aufmerksam machte. [Dies hatte übrigens schon Mitscherlich (1834) getan.] Wie die Carbonsäuren aus Kohlensäure, so lassen sich die Sulfonsäuren aus Schwefelsäure herleiten:



$2\,HO(S_2O_4),\,O_2$	$HO(C_2H_3)(S_2O_4),\,O$	$HO(C_{12}H_5)(S_2O_4),\,O$
Schwefelsäure	Methylschwefelsäure (Methylsulfonsäure)	Benzolschwefelsäure (Benzolsulfonsäure)

Die zweibasischen Sulfonsäuren leiten sich aus zwei Molekülen Schwefelsäure ab und die gemischten Carbon- und Sulfon-

säuren, wie Benzoeschwefelsäure (Sulfobenzoesäure), aus einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül Schwefelsäure.

Kolbe schließt seine Abhandlungen mit folgenden Worten:

„Indem wir also alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen einfachen Stammradikals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmählich und sicher zur richtigen Erkenntnis von der Zusammensetzungsweise auch der kompliziertesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wohingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, bloß zu einem toten Schematismus geführt haben.“

Auch Kolbe führte also die organischen Verbindungen auf einen Grundtypus, die Kohlensäure, zurück. Auch hier traten die Atomigkeitsverhältnisse, namentlich die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, hervor, indem die Kohlenstoffverbindungen durch partiellen oder vollständigen Ersatz der vier Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure hergeleitet wurden. Kolbe hat später selbst geltend gemacht, daß er derjenige war, der zuerst (1857) die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erkannte, obgleich er es für unnötig hielt, dies in Worten zu formulieren. Er sagt darüber: „Wer meine Abhandlungen aus jener Zeit mit einiger Aufmerksamkeit liest, kann gar nicht im Zweifel darüber sein, daß ich den Kohlenstoff in allen den Verbindungen, welche ich damals gepaarte Kohlenstoffverbindungen nannte, ebenso als vierwertiges Element betrachtete, wie Frankland das Antimon und Arsen, und wie Hofmann den Stickstoff als drei bzw. fünfwertige Elemente ansah.“ Diese Schlußfolgerung war jedoch zu der Zeit nicht so „handgreiflich“ wie Kolbe meinte. Die Sättigungsbeziehungen traten hier auch nicht so deutlich hervor, wie bei der typentheoretischen Darstellung, weil Kolbe die scharfe Unterscheidung zwischen Molekül, Atom und Äquivalent nicht machte und sich der Äquivalentformeln bediente. Einen großen Vorteil hatte aber Kolbes Anschauungsweise vor der von den Typikern vertretenen darin, daß seine Formeln nicht nur Analogiebeziehungen ausdrücken, sondern eine wirkliche Vorstellung von der inneren Zusammensetzung der Verbindungen geben wollten, also Formeln im Sinne von Berzelius.

Dies letztere wurde des öfteren von Kolbe im Kampfe mit den Typikern betont. Er sagt: „Abgesehen davon, daß ich außer dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. C_2O_2, S_2O_4, S_2O_6 u. a. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, daß meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der organischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandteil der typischen Verbindungen zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radikale ersetzt enthalten.“ Die Typentheorie war nach Kolbe nur eine „Schablone“, und er bezeichnete sie als „die geistloseste aller Theorien“.

Kolbes Kritik und hartes Urteil verfehlte das Ziel und war ziemlich wirkungslos, aber seine positiven Anschauungen, der reale Sinn seiner Vorstellungen über die Konstitution der Verbindungen wurden von großer Bedeutung für die „Strukturchemie“, welche aus der Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs hervorging und die Erforschung der atomistischen Konstitution bezweckte.

Die Verwirrungen bei den Grundbegriffen der Chemie, Atom und Molekül, Atomgewicht und Molekulargewicht, welche schon am Ende der dreißiger Jahre drohte, und von der oben schon die Rede war, wurde durch die richtig abgezielten Bemühungen Gerhardts und Laurents nicht beseitigt. Es trat vielmehr auf diesem Gebiete in den vierziger und fünfziger Jahren eine wahre Anarchie ein, die manchen Forscher zum Verzweifeln brachte und auf die ruhige Entwickelung der Wissenschaft hemmend wirkte. Die Atomgewichte Berzelius', die Dumas' und die Gerhardts und Laurents, sowie die Äquivalentgewichte von Gmelin wurden nebeneinander angewandt. Die chemischen Formeln der organischen Verbindungen boten daher ein buntscheckiges, wenig behagliches Bild. Die Verwirrung war, wie L. Meyer sagt, kaum zu beschreiben[1]). „Fand man irgendwo die Formel H_2O_2, so hatte man die Wahl, ob man sie auf Wasser oder auf Wasser-

[1]) Siehe Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 30, Abriß eines Lehrganges der theoretischen Chemie von S. Cannizaro, herausgegeben von L. Meyer, S. 54, 2. Aufl. Leipzig 1913.

stoffsuperoxyd deuten wollte; C_2H_4 war je nach der Partei, zu welcher der Schriftsteller sich hielt, entweder Grubengas oder Äthylen; $C_4H_4O_4$ konnte die empirische Formel der Essigsäure oder auch der Fumar- und Maleinsäure darstellen.“ Die Typiker hielten wohl mehr oder weniger konsequent an den Anschauungen Gerhardts fest, bei den übrigen aber wurde „der Unterschied zwischen Atomgewicht und Äquivalent allmählich beinahe verwischt, bis zuletzt die Volumgewichte und die ganze Atomtheorie von Berzelius bei der großen Mehrzahl der Chemiker seiner Schule in eine so gut wie vollkommene Vergessenheit geriet“ (Blomstrand). Um aus diesem unhaltbaren Zustande herauszukommen, war eine endgültige Entscheidung nötig. Das Verdienst um diese Entscheidung gebührt vor allen dem Italiener Cannizaro.

Derselbe war auf dem Wege der geschichtlichen Untersuchung zur Einsicht davon gekommen, daß „die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte der Wissenschaft die Hypothese von Avogadro, Ampère und Dumas über die gleichartige Beschaffenheit der Körper im Gaszustande bestätigen, d. h. die Annahme, daß gleiche Volumina derselben, mögen sie einfach oder zusammengesetzt sein, eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, keineswegs aber eine gleiche Anzahl von Atomen“. Seine diesbezüglichen Gedanken legte er in einem systematischen Lehrgang der theoretischen Chemie, „Sunto di un corso di filosofia chimica“, nieder, die im Jahre 1858 in der Form einer brieflichen Mitteilung an Professor de Luca veröffentlicht wurden. Die Atom- und Molekülbegriffe wurden hier klar erfaßt und auf der Basis des Volumgesetzes eine streng einheitliche Ordnung der Atomgewichte entwickelt. Daß die abnormen Dampfdichten, die scheinbar gegen das Volumgesetz sprachen und die Chemiker irre geführt hatten, auf Dissoziation der Verbindungen beruhen, „daß also die Dampfdichten gewisser zusammengesetzter Körper mit dem Gewicht eines Volums der Mischung ihrer Bestandteile verwechselt wurden“, hatte er schon im Jahre vorher ausgesprochen. Kurz danach war Kopp zu derselben Schlußfolgerung gekommen. Die Schrift Cannizaros war zunächst für seine Schüler bestimmt und blieb vorerst den Forschern ziemlich unbekannt.

Um durch persönlichen Meinungsaustausch wenigstens über einige Hauptpunkte der Streitfragen eine Einigung zu erzielen, unternahmen es, als die Verwilderung ihren Höhepunkt erreicht hatte, drei Vertreter der neueren Richtung, Kekulé, Wurtz und

Weltzien, eine Versammlung der gelehrten Chemiker aller Länder zusammenzuberufen. Als Hauptpunkte der Beratungen wurden aufgestellt: Präzisere Definition der durch die Ausdrücke Atom, Molekül, Äquivalent, Atomigkeit, Basizität usw. bezeichneten Begriffe; Untersuchung über das wahre Äquivalent der Körper und ihre Formeln; Anbahnung einer gleichmäßigen Bezeichnung und eine rationelle Nomenklatur.

Die Versammlung trat im September 1860 in Karlsruhe zusammen [1]). Es waren 140 Chemiker aus den verschiedenen Ländern Europas anwesend; unter diesen die meisten der führenden Männer auf dem Gebiete der organischen Chemie, „eine glänzende Versammlung von Chemikern, wie sie seitdem niemals irgendwo in der Welt getagt hat.“ Namentlich Cannizaro, Kekulé, Odling, Strecker und Wurtz traten hier zugunsten des unitarischen Systems und der Einheitlichkeit der Atomgewichte auf, und der erstgenannte hat den Anwesenden seine obengenannte Schrift überreicht. Abstimmungen über die diskutierten Fragen wurden nicht vorgenommen, man wollte sich nicht majorisieren lassen, und dies namentlich aus Rücksicht für Dumas, der das Präsidium führte und Hauptvertreter der konservativen Richtung war. „Merkwürdigerweise“, äußert Engler, „spielte hier die Tücke des Schicksals, durch die am Ende der langen Sturm- und Drangperiode in der Entwickelung der Chemie auf dieser größten aller Chemikervereinigungen unseres Jahrhunderts die alte Berzeliussche Lehre durch den gefährlichsten Gegner derselben, den Vater des Substitutionsgesetzes, seinen letzten äußerlichen Triumph feiern konnte.“ Aber nur scheinbar war der Erfolg auf der Seite der Gegner der Gerhardtschen Lehren. Das Resultat der lebhaften Diskussionen war ein unzweifelhafter Sieg der von der unitarischen Anschauung vertretenen Ideen. Diejenigen, welche mit Objektivität den Verhandlungen folgten, nahmen die Überzeugung von der Überlegenheit der neuen Richtung mit sich. L. Meyer hat den Eindruck, welchen Cannizaros Schrift auf ihn machte, lebhaft geschildert: „Auch ich erhielt ein Exemplar, das ich einsteckte, um es unterwegs auf der Heimreise zu lesen. Ich las es wiederholt, auch zu Hause, und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigen Streitpunkte

---

[1]) Über diese bemerkenswerte Versammlung siehe C. Engler, Vier Jahrzehnte chemischer Forschung, mit besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie, Festschrift, S. 346, Karlsruhe 1892; Ostwalds Klassiker, Nr. 30, S. 58; E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem., N. F., **83**, 182.

verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhigster Sicherheit trat an ihre Stelle.“ Durch seine einige Jahre später (1864) erschienenen „Modernen Theorien der Chemie“, welche in der ersten Auflage eine kritisch-polemische Schrift waren, „die den Widerstreit der theoretischen Anschauungen jener Zeit zu schlichten und auszugleichen suchte durch Sonderung des wesentlichsten Inhaltes von dem formalistischen Beiwerk“, hat Meyer wesentlich zum Durchdringen dieser Ansichten beigetragen.

Die erstrebte Einheit bezüglich der Grundbegriffe der chemischen Anschauungswerte wurde nun allmählich erreicht. Die Gültigkeit der Regel Avogadros wurde anerkannt, die alten Berzeliusschen Atomgewichte (die meisten derselben) traten wieder in ihr Recht und eine feste Grundlage für die Lehre vom chemischen Wert der Elemente konnte gelegt werden, ohne welche die Theorie der Atomverkettung nicht sicher hätte entwickelt werden können. So wurde die Karlsruher Tagung auch für die organische Chemie ein Gewinn, der nicht überschätzt werden kann.

„Von da ab“, äußerte später (1871) Cannizaro[1]), „wurden der Dualismus und die mit ihm eng verbundenen Formeln der sogenannten Äquivalente allmählich von den Forschern der Chemie verlassen, und alle, auch die wenigen, die aus Gewohnheit die dualistischen Formeln von Berzelius oder von Gmelin weiter anwandten, alle sind nun darüber einig, daß die Grundideen des unitarischen Systems von Gerhardt, Laurent und Williamson durch die Fortschritte der Wissenschaft immer mehr bestätigt werden, und daß dieses unitarische System heutzutage ein einziges ganzes mit den elementaren Atomgewichten von Berzelius, Regnault, Rose, Marignac und mit der Theorie von Avogadro und Ampère bildet.“

[1]) Siehe Cannizaro, „Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Herausgegeben von B. L. Vanzetti und M. Speter. (Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **20**, Heft 1 bis 4. Stuttgart 1913.)

XI.

Entdeckung und Untersuchung einzelner Verbindungen und Körpergruppen in den Jahren 1851—1860.

„Nicht um neue Körper zu schaffen, sondern um die ewigen Naturgesetze zu erforschen, sind wir darauf angewiesen und gezwungen, die Zahl der vorhandenen Naturkörper zu vermehren.“

Fittig.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir einen kurzen Blick auf die experimentellen Untersuchungen werfen, welche während der Jahre 1851—1860 den empirischen Stoff der organischen Chemie mit neuen Typen der Verbindungen und mit neuen Reaktionen allgemeiner Art bereicherten, oder welche verschiedene Verbindungen in chemische Beziehungen zueinander brachten. Die wichtigsten unter ihnen, welche unmittelbaren Einfluß auf die theoretische Anschauungsweise übten, sind schon in dem Obenerwähnten berührt worden. Zu diesen gehören folgende: Kolbes und Franklands Arbeiten über die sogenannten freien Alkoholradikale und im Zusammenhang damit die Untersuchungen des letztgenannten über die metallorganischen Verbindungen, und die des erstgenannten über einbasische organische Säuren, Wurtz' Entdeckung der einfachen Alkoholbasen und Hofmanns Darstellung der sekundären und tertiären Amine, sowie die der Ammoniumbasen aus Ammoniak, Williamsons und Chancels Untersuchungen über einfache und zusammengesetzte Äther, Gerhardts und Chiozzas Entdeckung der Anhydride der einbasischen Säuren, Wurtz' Darstellung der zweiwertigen Alkohole und Berthelots und Wurtz' Untersuchungen über Glycerin und dessen Ester. Alle diese Untersuchungen, die zwei erstgenannten ausgenommen, wurden von grundlegender Bedeutung für die spätere Typentheorie.

Die von Frankland zuerst entdeckten und untersuchten metallorganischen Verbindungen waren Zinkäthyl und Zinkmethyl. Diesen schlossen sich die organischen Derivate des Zinns (Frankland), die des Quecksilbers (Buckton, Frankland, Duppa)

und die des Antimons (Löwig, Landolt) an. Natrium- und Kaliumäthyl wurden von Wanklyn dargestellt (1858). Außer dem theoretischen Interesse, welches diese Verbindungen besaßen (s. Kap. X), zeigten sich besonders die Zinkverbindungen für synthetische Zwecke anwendbar.

Bezüglich der einwertigen Alkohole haben wir zunächst die Gewinnung des ersten ungesättigten Alkohols, des wichtigen Allylalkohols, C_3H_6O, zu berücksichtigen. Durch die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin hatten Berthelot und de Luca (1854) ein „Jodpropylen", C_3H_5J, erhalten, welches in Senföl, in dem das Radikal Allyl nachgewiesen war (S. 170), übergeführt werden konnte und deswegen Allyljodid genannt wurde. Aus dem Jodid gelang es Cahours und Hofmann, durch Silberoxalat das Allyloxalat zu gewinnen und dieses mit Ammoniak zu zerlegen, wobei der entsprechende Alkohol erhalten wurde, „der den Mittelpunkt der Allylkörper bildet, wie der Weinalkohol der der zahllosen Äthylverbindungen ist". Sie stellten verschiedene Derivate desselben dar, welche den gewöhnlichen Alkoholderivaten vollkommen analog sind, und erkannten die Akrylsäure als die diesem Alkohol entsprechende Säure. Die Stammsubstanz der Allylverbindungen, der Kohlenwasserstoff, Propylen, C_3H_6, das nächste Homologe des Äthylens, erhielten Berthelot und de Luca durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Allyljodid. Derselbe erwies sich mit einem aus Amylalkohol (Reynolds) und aus Valeriansäure (Hofmann) durch Einwirkung von Glühhitze erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch. Ein neuer mit dem Weingeist homologer Alkohol, Butylalkohol, $C_4H_{10}O$ (Isobutylalkohol), wurde von Wurtz aus dem Fuselöl isoliert (1853).

Aus Aldehyd erhielten Wurtz und Geuther durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine Verbindung $C_2H_4Cl_2$, welche mit dem Äthylenchlorid (Öl der holländischen Chemiker) isomer ist und Äthylidenchlorid genannt wurde. Beilstein zeigte (1860), daß dieses Chlorid mit dem von Regnault aus Äthylchlorid und Chlor gewonnenen „Ether hydrochlorique monochlorée" identisch war. Die Isomerie zwischen Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid, welche beide dasselbe Chloräthylen, C_2H_3Cl, liefern, war anfangs unverständlich und wurde viel diskutiert. Analog lagen, wie Friedel fand (1860), die Verhältnisse bei Propylenchlorür und „Methylchloracetol", das aus Aceton mit Phosphorchlorid entsteht. Aus dem Aldehyd stellten Wurtz und Frapolli unter Vermittelung des Chlorids das schon von Liebig

beschriebene Acetal dar, welches sich als ein Äther des Radikals C_2H_4 oder $C_2H_4(OC_2H_5)_2$ und also mit dem früher gewonnenen Diäthylglykol (Glykoläthyläther) isomer erwies. „Die Verschiedenheit ihrer Konstitution", äußerte Wurtz, „beruht wahrscheinlich darauf, daß sie verschieden konstruierte Radikale C_2H_4 enthalten, deren eins, das Äthylen, in die Zusammensetzung des Diäthylglykols eingeht, während das andere, das Äthyliden, im Aldehyd und im Acetal enthalten ist." Indessen „wäre jede Hypothese, mit deren Hilfe man diese sonderbaren Fälle von Isomerie zu erklären suchen könnte, verfrüht". Es gelang Beilstein, das Acetal durch Einwirkung von Essigsäure wieder in Aldehyd zu überführen.

Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde hat Limpricht und zu gleicher Zeit Piria entdeckt (1856), nämlich die Destillation der Kalksalze der einbasischen Fettsäuren mit ameisensaurem Kalk. Diese Bildungsweise war der der Ketone aus den fettsauren Salzen ganz analog, und die angenommene nahe Beziehung zwischen diesen zwei Körpergruppen wurde hierdurch bestätigt. Die Aldehyde wurden als die Wasserstoffverbindungen der Säureradikale, und die Ketone als die Verbindungen dieser Radikale mit Kohlenwasserstoffradikalen betrachtet. Kolbe leitete sie, wie schon erwähnt, aus der Kohlensäure ab.

Die ersten Beobachtungen über Formaldehyd rühren von Butlerow (1859) her, welcher bei Einwirkung von Silberacetat auf Methylenjodid statt des erwarteten Methylenglykols ein Polymeres des Formaldehyds, Dioxymethylen (Paraformaldehyd) gewann.

Der in diese Periode fallenden umfassenden Untersuchungen von Heintz über die Fette (1852—1855) ist schon gedacht worden (S. 165). Er schuf die genauen Methoden, durch welche eine scharfe Trennung der verschiedenen in den Fetten vorkommenden Säuren ermöglicht ist, und es gelang ihm, die Wissenschaft aus dem Chaos herauszuarbeiten, in welchem sich die Kenntnis der festen Fettsäuren damals, trotz der zahlreichen vorausgegangenen Untersuchungen, befand.

Die Entdeckung der zweiwertigen Alkohole durch Wurtz (s. S. 204) gab Veranlassung zu einer Reihe wichtiger Untersuchungen, die zur Gewinnung einer großen Anzahl neuer, zum Teil eigenartiger Verbindungen führten. Unter diesen ist das Äthylenoxyd, C_2H_4O, zu erwähnen, welches von Wurtz (1859) aus dem Äthylenchlorhydrin (Halbchlorür des Äthylenalkohols) durch Behandlung mit Kali gewonnen wurde, und welches, nach Wurtz' Worten, „eine neue Reihe von Verbindungen eröffnet, welche

zu den eigentlichen Aldehyden in den merkwürdigsten Beziehungen der Isomerie stehen". Um so auffallender und unerklärlicher erschien die gleichfalls von ihm beobachtete Bildung des Aldehyds bei direkter Wasserentziehung aus Glykol. Durch Oxydation des Äthylenalkohols erhielt Wurtz die schon früher aus Glykokoll gewonnene Glykolsäure, und noch wichtiger war ihre von Kekulé (1856) beobachtete leichte Bildung aus Monochloressigsäure (kurz vorher von R. Hoffmann rein gewonnen) durch Kochen mit Wasser. „Diese Reaktion bietet", äußerte Kekulé, „besonderes Interesse, weil sie deutlich zeigt, daß durch Eintritt von Chlor und bzw. Austritt von Wasserstoff aus dem einatomigen Radikal der Essigsäure, das zweiatomige Radikal der Glykolsäure entsteht, gerade so wie aus dem einatomigen Radikal des Alkohols das zweiatomige Radikal des Glykols erhalten werden kann". Die Glykolsäure wurde jetzt eingehend untersucht und als eine der Milchsäure analoge Säure erkannt. Unter den zu dieser Zeit gewonnenen Derivaten derselben ist das Glykolid, die Diglykolsäure und das mit dem Glykokoll isomere Glykolamid zu erwähnen. Durch eine wichtige, später allgemein angewandte Reaktion wurde das Glykokoll synthetisch gewonnen, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure (Cahours) und Bromessigsäure (Perkin und Duppa) (1858). Das Glykokoll und die Glykolsäure waren also in Beziehung zur Essigsäure gebracht worden, und andererseits erwies sich das Glykol als der der Glykolsäure und der Oxalsäure entsprechende Alkohol. Diese letztere Beziehung wurde von Kolbe bestritten. „Die Versuche einiger Chemiker", sagt er, „auch für zweibasische Säuren Alkohol und Aldehyde nachzuweisen, sind unwissenschaftliche Spielereien, die keine Berücksichtigung verdienen." Wichtig waren auch die Untersuchungen von Heintz über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloressigsäure. Er entdeckte hierbei — statt der erwarteten Homologen der Glykolsäure — die Ätherglykolsäuren, deren Natur er aufklärte. Dieser Arbeit schloß sich die Auffindung und klassische Untersuchung der Di- und Triglykolamidsäure an (1861).

Die Milchsäure wurde in den fünfziger Jahren vielseitig untersucht, namentlich von Strecker und Kolbe. Wurtz erhielt sie bei der Oxydation des Propylenglykols, wodurch ihre Molekularformel als $C_3H_6O_3$ erkannt wurde. Kolbe sprach sie als Oxypropionsäure an, indem er zeigte, daß das von Wurtz durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Milchsäure erhaltene Chlorid mit dem Chlorpropionylchlorid identisch ist. Ulrich bestätigte

dies, indem es ihm gelang, die Milchsäure durch Vermittelung dieses Chlorids in Propionsäure überzuführen, und Lautemann führte diese Umwandlung durch direkte Erhitzung der Milchsäure mit Jodwasserstoff durch. Es gelang weiter Kolbe, aus der aus Milchsäure erhaltenen Chlorpropionsäure Alanin darzustellen. Kolbe betrachtete die Milchsäure als einbasisch, weil sie aus einem Molekül Kohlensäure gebildet sei (s. S. 221). Meistens wurde sie aber als zweibasisch angesehen, weil sie doppelte Äther bildete (Wurtz). Über diese Frage entstand eine heftige Diskussion zwischen Kolbe und Wurtz. Eine höhere Homologe der Milchsäure, $C_4H_8O_3$, erhielt Wurtz (1858) bei Oxydation des Amylenglykols. Er nannte sie „Butyllactinsäure“. Mit dieser identisch erwies sich die im folgenden Jahre von Staedeler durch Einwirkung der Blausäure und Salzsäure auf Aceton erhaltene „Acetonsäure“, die spätere α-Oxyisobuttersäure.

Als weitere mit dem Äthylenglykol zusammenhängende Verbindungen sind das Glyoxal, $C_2H_2O_2$, der erste Repräsentant der zweiwertigen Aldehyde, und die Glyoxylsäure, $C_2H_2O_4$, die erste Aldehydsäure, zu erwähnen. Sie wurden von Debus (1856) unter den Produkten gefunden, welche bei der Oxydation des Weingeistes, des Glykols u. a. mit Salpetersäure entstehen. Die Glyoxylsäure erhielten Perkin und Duppa außerdem aus Dibromessigsäure durch Einwirkung von Silberoxyd. Aus dem Glycerin stellten Debus und Sokoloff (1858) durch Oxydation mit Salpetersäure die Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, dar.

Eine Säure $C_3H_4O_4$, „das fehlende Glied zwischen Oxalsäure und Bernsteinsäure“, wurde von Dessaignes (1858) entdeckt, und zwar wurde sie durch Oxydation von Äpfelsäure erhalten und deswegen Malonsäure genannt. Dem Verhalten der Oxalsäure analog war ihr Zerfallen in Kohlensäure und Essigsäure. Dessaignes erhielt auch die der Malonsäure nahestehende Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, durch freiwillige Zersetzung der „Nitroweinsäure“ (Nitratweinsäure), welche durch Auflösung von Weinsäure in Salpetersäure entsteht. Eine wichtige Beobachtung war die des Zerfallens der Tartronsäure in Glykolsäure (Glykolid) und Kohlensäure.

Schließlich ist hier noch zu erwähnen, daß Pasteur durch Erhitzen des weinsauren Cinchonins eine inaktive Weinsäure erhielt, die mit der Traubensäure nicht identisch war (1853). Dieselbe wurde später von Dessaignes unter den Oxydationsprodukten des Sorbins aufgefunden und Mesoweinsäure genannt. Schon im

Jahre 1850 war es Pasteur gelungen, die Spaltung der Traubensäure in gewöhnliche Weinsäure und Linksweinsäure durchzuführen. Durch die Reduktion mit Jodwasserstoff gelang es Schmitt (1860) sowohl die Äpfelsäure als die Weinsäure in Bernsteinsäure umzuwandeln, also eine Reaktion, dem Übergang der Milchsäure in Propionsäure vollkommen entsprechend. Hierdurch waren diese Säuren als Oxybernsteinsäuren klargelegt.

Die Kenntnis von den Amiden — welche nunmehr durch die Einwirkung der Säurechloride auf Ammoniak bereitet werden konnten —, von den Aminsäuren und den Imiden wurde während dieses Dezenniums vor allem durch Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza erweitert. Sie faßten richtig die Imide als in derselben Beziehung zu den Amiden stehend wie die Säureanhydride zu den Säurehydraten auf. So z. B. betrachteten sie das Bernsteinsäureanhydrid und das Succinimid (von Fehling entdeckt) als analog zusammengesetzte Verbindungen.

Die Existenz der den Alkoholen entsprechenden Merkaptane und der den Äthern entsprechenden Sulfide ließen vermuten, daß auch organische Säuren zu gewinnen seien, welche zum Schwefelwasserstoff als Typus gerechnet werden konnten, und in denen also Sauerstoff in der Säure durch Schwefel ersetzt war. Die erste Thiosäure, Thioessigsäure, C_2H_3O, HS, wurde von Kekulé dargestellt (1854).

Auch auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen, welche jetzt als eine große zusammenhängende Körpergruppe betrachtet wurden, deren Stammsubstanz das Benzol ist, brachte diese Periode eine bedeutende Erweiterung der Kenntnisse.

Durch Einwirkung von Salpetersäure stellte Hofmann ein Nitrophenol dar (1850). Später fand Fritsche, daß bei dieser Reaktion zwei isomere Körper entstehen, ein flüchtiges und ein nichtflüchtiges Nitrophenol, die er „Nitrophensäure“ und „Isonitrophensäure“ nannte. Beide ließen sich zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduzieren. Auch ein zweites Nitranilin wurde entdeckt. Arppe erhielt nämlich bei der Nitrierung von Aniliden ein mit dem aus Dinitrobenzol gewonnenes isomeres Nitranilin, das er Paranitranilin nannte. Eine Erklärung dieser Isomerie und der zwischen den Nitrophenolen waltenden konnte zu dieser Zeit nicht gegeben werden, „da die Ansichten der Chemiker über die Konstitution der organischen Basen noch sehr schwankend sind und die Lehre von der Isomerie auch ein ziemlich dunkles Kapitel in der theoretischen Chemie ausmacht“ (Arppe).

Bei einer Untersuchung über das Steinkohlenteerkreosot, welche zum Zweck hatte, die umstrittene Frage, ob das Kreosot mit der Karbolsäure identisch wäre oder nicht, klarzulegen, stellte Fairle das mit dem Phenol homologe Kresol, C_7H_8O, oder „Kresylhydrat" dar. Duclos fand dieselbe Verbindung in dem Fichtenholzteer. Ein anderes homologes Phenol, das Thymol, $C_{10}H_{14}O$, wurde von Lallemand aus Thymianöl isoliert.

Die Kenntnis des Chinons und seiner Derivate wurde durch Untersuchungen von Hesse erheblich erweitert. Er untersuchte auch das von Erdmann entdeckte Chloranil (Tetrachlorchinon) näher.

Aus dem Bittermandelöl erhielt Cannizaro (1853) beim Behandeln desselben mit alkoholischer Kalilauge neben Benzoesäure eine Verbindung C_7H_8O, in der er „den Typus einer neuen Klasse von Alkoholen" erkannte und der er den Namen Benzylalkohol gab. Als dessen Aldehyd war das Bittermandelöl zu betrachten. Aus diesem Alkohol konnten die verschiedenartigsten Benzylverbindungen direkt oder indirekt erhalten werden. Von besonderer Wichtigkeit war, daß es Cannizaro gelang, den Benzylalkohol auch aus Toluol unter Vermittelung des „Chlortoluols" (Benzylchlorids) zu gewinnen, eine Reaktion, deren „wissenschaftliche Bedeutung" sofort anerkannt wurde. Wie Cannizaro weiter fand, läßt sich das Chlortoluol in ein Cyanid, Benzylcyanid, überführen, welches durch Alkali zu einer Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure (Phenylessigsäure), $C_8H_8O_2$, verseift wird. „Es ist dies", sagt Piria, „der erste Fall, wo man von einem Kohlenwasserstoff (Toluol) ausgehend bis zu einer Säure aufsteigt, und diese Tatsache scheint ein lebhaftes Licht auf die Konstitution dieser Körper zu werfen."

Unter den Derivaten der Benzoesäure war besonders die Salicylsäure Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sie wurde zuerst als einbasisch angesehen. Piria glaubte sie aber als zweibasisch ansprechen zu können, da sie zwei Reihen von Salzen gibt. „Sie bildet", sagt er, „so leicht Salze mit zwei Äquivalenten Basis, daß man sich wundern muß, wie dieselben so lange unbemerkt geblieben sind." Kolbe betrachtete sie aber als eine einbasische Oxysäure analog der Milchsäure. Von besonderer Wichtigkeit war die Synthese der Salicylsäure von Kolbe und Lautemann (1860) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol und Natrium, welche Reaktion also der Spaltung der Säure in Kohlensäure und Phenol (s. S. 173) entspricht, und mit der Kolbeschen Auf-

fassung der Säure als „Phenyloxydkohlensäure" übereinstimmte. Eine mit der Salicylsäure isomere Säure, die sogenannte Oxybenzoesäure (später Metaoxybenzoesäure), stellte Gerland (1853) mittels salpetriger Säure aus der Amidobenzoesäure dar, welche durch Reduktion der gewöhnlichen Nitrobenzoesäure entsteht, und welche sich als verschieden von der Anthranilsäure erwies. Als homologe Oxysäuren waren die Kresotinsäure und Thymotinsäure erkannt worden.

Auch die erste Synthese der Zimtsäure, deren Spaltung bei der Kalischmelze in Benzoesäure und Essigsäure von Chiozza beobachtet worden war, fällt in diese Zeit. Bertagnini erhielt sie (1856), analog dieser Spaltung, „durch Paarung des Benzaldehyds mit Essigsäure", nämlich durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid.

Am Ende der fünfziger Jahre wurden die besonders für die aromatische Gruppe charakteristischen Körper, welche als Diazoverbindungen bekannt sind und für Theorie und Praxis von großer Wichtigkeit wurden, von Griess (in Kolbes Laboratorium) entdeckt. Er veröffentlichte im Jahre 1860 seine diesbezügliche Abhandlung unter dem Titel „Über eine neue Klasse von organischen Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten". Bei der oft erwähnten Reaktion von Piria, der Überführung der Amidoverbindungen in Oxyverbindungen durch salpetrige Säure, war die Bildung von Zwischenprodukten übersehen worden. Durch zweckmäßige Versuchsanordnung (möglichste Ausschließung von Wasser) gelang es Griess, solche Zwischenprodukte, die obengenannten stickstoffreichen Diazoverbindungen, zu isolieren. Die zuerst dargestellten Diazoverbindungen waren die des Nitrophenols und der Benzoesäure. Später wurde das einfachste Diazobenzol(nitrat), $C_6H_5.N_2.NO_3$, gewonnen. In allen diesen war Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoff oder im Radikal durch zwei Atome Stickstoff vertreten worden. „Die oben beschriebenen Diazoverbindungen", sagt Griess, „nehmen in mehrfacher Weise unsere Aufmerksamkeit in Anspruch. Einmal ist ihre Entstehungsweise, den bisherigen Erfahrungen gegenüber, ungewöhnlich, sodann sind überhaupt Substitutionen von Wasserstoff durch Stickstoff in organischen Radikalen noch nicht bekannt. Am wenigsten harmoniert die Wahrnehmung mit unseren Vorstellungen über die Äquivalenz des Stickstoffs." Die große Reaktionsfähigkeit der Diazoverbindungen und ihre Anwendbarkeit zur Synthese, zunächst zur Darstellung von Oxy- und Halogen-

verbindungen, wurden von Griess erkannt. In seinen Abhandlungen hat er aber „theoretische Betrachtungen fast vollständig vermieden". Indessen war er geneigt, die zwei Stickstoffatome hier als einwertig zu betrachten, und bezeichnete das Diazobenzol als $C_6H_4N_2$. Auch Kolbe schloß sich dieser Auffassung an. Kekulé aber sah die Gruppe N_2 als zweiwertig an —N═N— und stellte also (in seinem Lehrbuche) für das Diazobenzolnitrat die Formel $C_6H_5 . N : N . NO_3$ auf, eine Auffassung, welche allgemein adoptiert wurde. Jedoch kam später auch eine andere Formel in Betracht, nach der das eine Stickstoffatom der Diazoverbindungen fünfwertig war, nämlich $C_6H_5 . N . NO_3$ (Blomstrand).

N

In die fünfziger Jahre fallen auch die Entdeckung und die ersten Untersuchungen der künstlichen organischen Farbstoffe. Zwar hatte schon v. Reichenbach (1832) das blaue Pittakall aus Holzteer und Runge (1834) die rote Rosolsäure aus Steinkohlenteer gewonnen. Diese Entdeckungen blieben aber wenig beachtet. Erst nachdem die wichtigen Verbindungen Benzol, Anilin und Phenol in bezug auf Zusammensetzung und Beziehungen zueinander klargestellt waren, nahm die Bildung gefärbter Derivate aus denselben die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch. Daß namentlich Anilin Farbenreaktionen zeigt, war nämlich schon lange bekannt.

Der erste künstliche Farbstoff, welcher praktische Anwendung fand, wurde von W. H. Perkin, damals Hofmanns Assistent in London, 1856 entdeckt. Er wollte versuchen, Chinin künstlich darzustellen, und oxydierte zu dem Zwecke Allylanilin mit Kaliumbichromat — es besteht nämlich ein naher Zusammenhang in der empirischen Zusammensetzung zwischen Allylanilin und Chinin —, erhielt aber statt des Chinins einen purpurfarbenen Farbstoff, das Anilinpurpur, „Tyrianpurple", oder Mauvein, wie es später genannt wurde. Es erwies sich, daß der Farbstoff auch direkt aus den Anilinsalzen entsteht. Dieser erste Anilinfarbstoff machte das größte Aufsehen; er wurde patentiert, und Perkin stellte ihn schon im folgenden Jahre im großen dar. Dies war der anspruchslose Anfang der später so mächtigen Fabrikation künstlicher organischer Farbstoffe [1]).

---

[1]) Zu bemerken ist jedoch, daß die Pikrinsäure schon 1849 in die Industrie eingeführt wurde (Dale). Sie stand aber vereinzelt und hat auf die Entwickelung dieses Industriezweiges keinen Einfluß ausgeübt.

In demselben Jahre fand Natanson, daß sich beim Erhitzen von Anilin mit Äthylenchlorid ein schön roter Körper bildete. Zwei Jahre später berichtete Hofmann der Pariser Akademie über das rote Produkt, welches er durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Anilin erhalten hatte, und in den folgenden Jahren wurden auch andere Mittel gefunden, die sich zur technischen Gewinnung des Anilinrots eigneten. Das erste Patent zur Darstellung dieses Farbstoffes (mittels Zinnchlorid) wurde in Frankreich genommen und der Farbstoff unter dem Namen Fuchsin, da die Farbe den Blüten der Fuchsia gleicht, in den Handel gebracht. Es war zur Zeit des österreichisch-französischen Krieges (1859) und man nannte die neue Farbe daher auch Solferino oder Magenta. Es ist Hofmanns Verdienst, die Zusammensetzung dieses Farbstoffes insofern klargestellt zu haben, als er dasselbe als ein Chlorwasserstoffsalz einer Base $C_{20}H_{19}N_3$, Rosanilin, aussprach, welche durch Reduktion in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, übergeht, dessen Salze farblos sind (1861). Diese Arbeit Hofmanns gab die erste Idee von dem Bau eines Farbstoffes. Beim Erhitzen der Rosanilinsalze mit Anilin hatten Girard und de Laire einen blauen Farbstoff (Bleu de Paris, Anilinblau) erhalten. Hofmann erkannte diesen Farbstoff als Triphenylrosanilin. Der wunderbare Farbenwechsel von Rot in Blau war durch Eintritt von Phenyl statt Wasserstoff veranlaßt. Die Äthyl- und Methylderivate des Rosanilins — Hofmanns Violett, eine Farbstoffreihe ungeahnter Schönheit und Schattierungen vom rötlichsten bis bläulichsten Violett — waren von ihm selbst dargestellt worden. In der folgenden Zeit bezogen sich die Untersuchungen auf diesem Gebiete wesentlich auf die Rosanilinfarbstoffe. Kolbe und Schmitt entdeckten 1861 die Synthese der Rosolsäure aus Phenol. Ihre Beziehungen zu Rosanilin wurden von Caro und Wanklyn ermittelt. Mitte der sechziger Jahre kamen die ersten Azofarbstoffe in den Handel: Manchesterbraun, Triamidoazobenzol (Martius, Caro, Griess). Die ersten künstlichen Farbstoffe standen also in naher Beziehung zum Anilin, weshalb sie auch den lange in Gebrauch gebliebenen Gesamtnamen Anilinfarben erhielten, welcher erst später gegen die Bezeichnung Teerfarben ausgetauscht wurde.

Anderson hatte schon 1845 eine umfassende Untersuchung angefangen, welche bezweckte, die basischen Bestandteile des Steinkohlenteeröles und der Tieröle (Dippels Öl) zu isolieren. Es gelang ihm, aus dem erstgenannten eine neue flüchtige, penetrant

riechende Base, C_6H_7N, zu gewinnen, die er Picolin (aus Pix, Teer) nannte. Auch in dem Knochenteeröl fand er reichlich Picolin neben Pyrrol, welches schon 1834 von Runge beobachtet worden war und von Anderson rein dargestellt wurde (1858). Aus der Picolinfraktion gelang es ihm (1851), zwei neue Basen abzuscheiden, C_5H_5N und C_7H_9N. Die erste nannte er Pyridin, die zweite, wegen ihrer Isomerie mit Toluidin, Lutidin. Schließlich (1855) fand er hier noch eine Base, Collidin, $C_8H_{11}N$. Diese Basen, die später sogenannten Pyridinbasen, nämlich Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin, bilden eine homologe Reihe, welche den Anilinbasen nahe steht. Anderson erwies aber, daß sie Nitrilbasen sind, „wodurch der Unterschied derselben von denen der Anilinreihe, welche wir als Amidbasen kennen, verständlich wird". Die Beziehung dieser Basen zu den Pflanzenalkaloiden wurde später ermittelt.

Auch während dieser Periode wurde also die organische Chemie mit neuen Typen und neuen wichtigen Stoffgruppen bereichert. Von noch größerer Bedeutung für die Entwickelung der organischen Chemie wurde die durch Untersuchungen aus dieser Zeit erweiterte Erkenntnis des chemischen Zusammenhanges zwischen verschiedenen Verbindungsklassen oder den chemischen Beziehungen zwischen den wichtigeren Repräsentanten derselben.

XII.

Vieratomigkeit des Kohlenstoffs. Kekulés und Coupers Atomverkettungslehre. Rationelle und graphische Formeln. Die chemische Struktur der organischen Verbindungen * 1859—1865. Ungesättigte Verbindungen.

„Ich halte es nicht mehr für die Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale wie ihrer Verbindungen herleiten soll." Kekulé.

Als wissenschaftliche Theorie war die typische Betrachtungsweise wegen ihrer formalen Natur wenig befriedigend, aber sie führte zu einem Resultat, das auch auf anderem Wege gewonnen worden war, nämlich zur Einsicht von der verschiedenen Wertigkeit oder Sättigungskapazität der Elemente. Durch dieses Resultat erhielt die Typentheorie selbst ihre einfache Erklärung. Zugleich war aber auch ihre Rolle als Träger einer besonderen Entwickelungsstufe in der Geschichte der organischen Chemie ausgespielt. Ihre weitere Bedeutung wurde nur die eines Ausdrucksmittels gewisser Analogiebeziehungen hinsichtlich der Zusammensetzung und chemischen Umwandlungen der Verbindungen. „Das Zurückführen der typischen Betrachtungsweise bis zu dieser letzten Konsequenz", sagt Kekulé, „zeigt deutlich, daß die ganze Anschauung nichts weiter ist, als ein Vergleichen der verschiedenen Verbindungen in bezug auf ihre Zusammensetzung; nicht etwa eine wirkliche Theorie, welche uns die Zusammensetzung selbst kennen lehrt." Wie anders als diese einfache und nüchterne Erkenntnis seitens eines der hervorragendsten Anhänger der Typentheorie lauten die höhnischen Worte aus dem Lager der Gegner, der Verteidiger der „klassischen" Richtung. Es heißt [1]): „Es war dem typischen

[1]) Rau, „Die Grundlagen der modernen Chemie", S. 167. Braunschweig 1878.

System nicht beschieden, im ehrlichen Kampfe der Ideen zu unterliegen; sein Ende war ein ruhmloseres, es wurde von seinen eigenen Anhängern meuchlings über Bord geworfen. Aber auch das geschah nicht in der löblichen Absicht, zu einer gereinigten Auffassung zurückzukehren; nein! es geschah, um einem neuen Wahngebilde nachzujagen: der Idee von der konstanten Valenz"[1]). Eine richtige historische Wertschätzung erhielt die Typentheorie durch folgende Beurteilung Gorup-Besanez'[2]): „Man hat die Typentheorie eine Verirrung genannt und ihr, wie sie allmählich von ihren Anhängern verlassen wurde, allen Wert abgesprochen. Beide Vorwürfe scheinen zu weit zu gehen. Auch ihre Gegner werden nicht leugnen können, daß sie schöne Entdeckungen vermittelte, und wenn sie anderen Anschauungen und Theorien weichen mußte, so war dies Los ihren Vorgängerinnen ebenfalls nicht erspart geblieben und wird ihren Erben gewißlich ebensowenig erspart bleiben. In einer so rasch fortschreitenden, noch in jugendlichem Wachstum begriffenen Doktrin, wie es die organische Chemie ist, dürfte dies noch auf lange hinaus das Schicksal aller Theorien sein. Sie sind Kinder ihrer Zeit. Über ihre Zeit hinaus werden sie zum Prokrustesbette."

Die jetzt folgenden Jahre, von 1858 bis Mitte der sechziger, waren von einem starken Interesse für die Theorie der organischen Verbindungen erfüllt. Es war eine spannende Übergangszeit, eine packende Episode in der Geschichte der organischen Chemie. Sie führte von den unitarischen Theorien Gerhardts zu den Ansichten Kekulés und Coupers und zum Siege der „modernen" Chemie, der Strukturchemie.

Die Sättigungskapazität der Atome — die neu gewonnene Eroberung der Chemie — gab den Schlüssel zu einer einheitlichen Erklärung der scheinbar verwickelten Zusammensetzungsverhältnisse der organischen Verbindungen, und es war Kekulé, der sich zuerst des neuen Ausgangspunktes für diesbezügliche theoretische Betrachtungen bediente.

Man war früher bei den Versuchen, einen rationellen Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindungen zu finden, bei

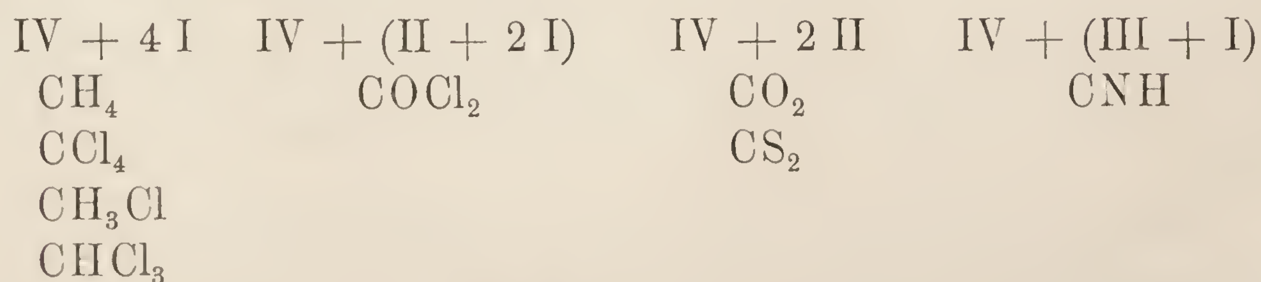
---

[1]) Wittstein veröffentlichte im Jahre 1862 eine „Widerlegung der Typentheorie", in der diese Lehre, „welche ein phantasiereicher, ehrgeiziger Franzose ausgesonnen und der damit einen wahren Fischfang Petri gemacht hat", in geringschätzigster Weise beurteilt und die merkwürdige Behauptung ausgesprochen wird, daß die Chemie in den vergangenen 15 Jahren einen vollkommenen Stillstand aufzuweisen hat.

[2]) Lehrbuch der organischen Chemie, S. 24. Braunschweig 1873.

den Radikalen geblieben. Dieser Begriff war aber, wie wir gesehen, immer mehr verflüchtigt. „Im Nebel der Radikale waren die Atome dem Blicke verhüllt." Die Radikale wurden nicht mehr als enger geschlossene Atomgruppen, sondern als Aneinanderlagerungen von Atomen aufgefaßt, „die in gewissen Reaktionen sich nicht trennen, in anderen dagegen zerfallen". Ob eine Atomgruppe gerade die Rolle eines sogenannten Radikals spielt oder nicht, ist von der Natur der einwirkenden Substanz abhängig. Von einer solchen Betrachtungsweise ausgehend, äußerte Kekulé in seiner wichtigen Abhandlung von 1858 „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs"[1]): „Ich halte es nicht mehr für die Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale wie ihrer Verbindungen herleiten soll." Und dazu bildet die „Basizität der Elemente" den Ausgangspunkt und in bezug auf die organischen Verbindungen vor allem die Natur des Kohlenstoffs.

Kekulé hatte schon im Jahre vorher, wenn auch nur nebenher, ausgesprochen, daß der Kohlenstoff ein vieratomiges Element sei (s. S. 210). In seiner eben erwähnten Abhandlung entwickelt er diese Ansicht näher. „Betrachtet man", sagt er, „die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom, erkannt haben, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig ist." Für ein Atom Kohlenstoff sind folgende Kombinationen möglich:



IV + 4 I	IV + (II + 2 I)	IV + 2 II	IV + (III + I)
CH_4	$COCl_2$	CO_2	CNH
CCl_4		CS_2	
CH_3Cl			
$CHCl_3$			

[1]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 129.

Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des anderen gebunden wird. Der einfachste Fall ist, daß jedes Atom hierzu eine Verwandtschaftseinheit verbraucht. Von 2×4 Verwandtschaftseinheiten zweier Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht. Eine Gruppe C_2 würde also nicht achtwertig, sondern sechswertig sein, wie in den Verbindungen C_2H_6, C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$, C_2H_3N (Acetonitril), C_2H_4O usw. Ein Kohlenwasserstoff C_2H_8 oder Derivate desselben existieren nicht. Für jedes weiter hinzutretende Atom wird die Wertigkeit der Kohlenstoffgruppe um zwei Einheiten erhöht. Die Anzahl der mit n Kohlenstoffatomen, welche in dieser Weise aneinander gelagert sind, verbundenen chemischen Einheiten (z. B. Wasserstoffatome) wird also ausgedrückt durch

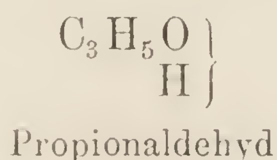
$$n(4-2)+2 = 2n+2.$$

Durch diese Betrachtungsweise erhielt auch die Homologie mit der Differenz nCH_2 zwischen den Gliedern ihre einfache Erklärung. Ist der Kohlenstoff mit einem anderen mehrwertigen Elemente verbunden, z. B. O oder N, so kann auch dieses nur mit einem Teil der Affinität an Kohlenstoff gebunden sein und also zugleich andere Elemente binden. In den Verbindungen, welche gleich viele Kohlenstoffatome im Molekül enthalten und durch einfache Metamorphosen auseinander entstehen, z. B. Alkohol, Äthylchlorid, Aldehyd, Essigsäure, Oxalsäure usw., muß man nach Kekulé annehmen, daß sie die Kohlenstoffatome in derselben Weise gelagert enthalten, und daß nur die um dasselbe Kohlenstoffskelett sich anlagernden Atome wechseln.

Es entging Kekulé nicht, daß es Verbindungen gibt, die nicht durch diese „einfachste“ Aneinanderlagerung erklärt werden können. Unter diesen hebt er besonders Benzol und seine Abkömmlinge sowie Naphthalin hervor. Sie enthalten bei demselben Wasserstoffgehalt viel mehr Kohlenstoff, als die gewöhnlichen organischen Verbindungen. Es scheint ihm, daß hier „eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome“ angenommen werden müsse.

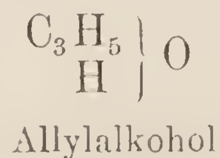
Wir finden also in den hier mitgeteilten Betrachtungen Kekulés die Grundlage der späteren sogenannten Strukturchemie klar ausgesprochen — die Verkettung der Atome miteinander in einer

von ihrer Sättigungskapazität bedingten Weise. Nach seinen eigenen Worten legte er aber zu dieser Zeit „auf Betrachtungen dieser Art nur untergeordneten Wert“, und er versuchte auch anfangs nicht, die hier erworbene Einsicht in der Zusammensetzungsweise der Verbindungen durch graphische Formeln Ausdruck zu geben, sondern begnügte sich mit den typischen Formeln. In bezug auf den Wert der Formeln stand er noch auf dem Standpunkte Gerhardts, daß sie nicht die Lagerung der Atome ausdrücken, sondern nur die Umsetzungen der Verbindungen klarlegen sollten. Für Kolbe und überhaupt für diejenigen, die an Berzelius' Ansichten anknüpften, hatten die Formeln, wie schon hervorgehoben worden ist, einen mehr realen Wert; man wollte durch sie die wahre Konstitution ausdrücken. Daß dies eine Aufgabe der Chemie ist, erkannte Kekulé wohl an, „aber dazu“, sagte er, „kann nicht das Studium der Metamorphosen, sondern vielmehr nur ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen ein Mittel bieten. Kopps treffliche Untersuchungen werden dazu vielleicht Angriffspunkte abgeben“. Das Letztgesagte bezieht sich auf die eingehenden Untersuchungen, die Kopp über die spezifischen Volumina der Flüssigkeiten ausgeführt hatte. Er hatte nachgewiesen, daß die Größe des spezifischen Volumens bei Sauerstoff von der Rolle abhängig ist, welche das Element in einer Verbindung (z. B. in Alkoholen und in Aldehyden) spielt, und hervorgehoben, daß, wenn man für die verschiedenen Typen wirkliche Verschiedenheit der inneren Konstitution anerkennt, „so kann das spezifische Volumen ein ganz objektives Merkmal abgeben, zu welchem Typus eine Verbindung zu rechnen sei.“ Nach Gerhardt konnte dieselbe Verbindung auf verschiedene Typen bezogen werden. Die Aldehyde und Ketone wurden gewöhnlich als zum Wasserstofftypus gehörig betrachtet, konnten aber auch auf den Wassertypus bezogen werden. Kopp zeigte, daß die Regel über das spezifische Volumen nur mit der ersten Auffassungsweise vereinbar sei. Der Unterschied zwischen Propionaldehyd und dem isomeren Allylalkohol liege eben darin, daß sie verschiedenen Typen angehören:



$$\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\}$$

Propionaldehyd



$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Allylalkohol

Es wäre somit nach Kopp für jede Verbindung „im Ruhestande“ nur eine rationelle Formel zulässig. Solche Argumente

waren natürlich für die Auffassung der Bedeutung der Formeln nicht ohne Einfluß.

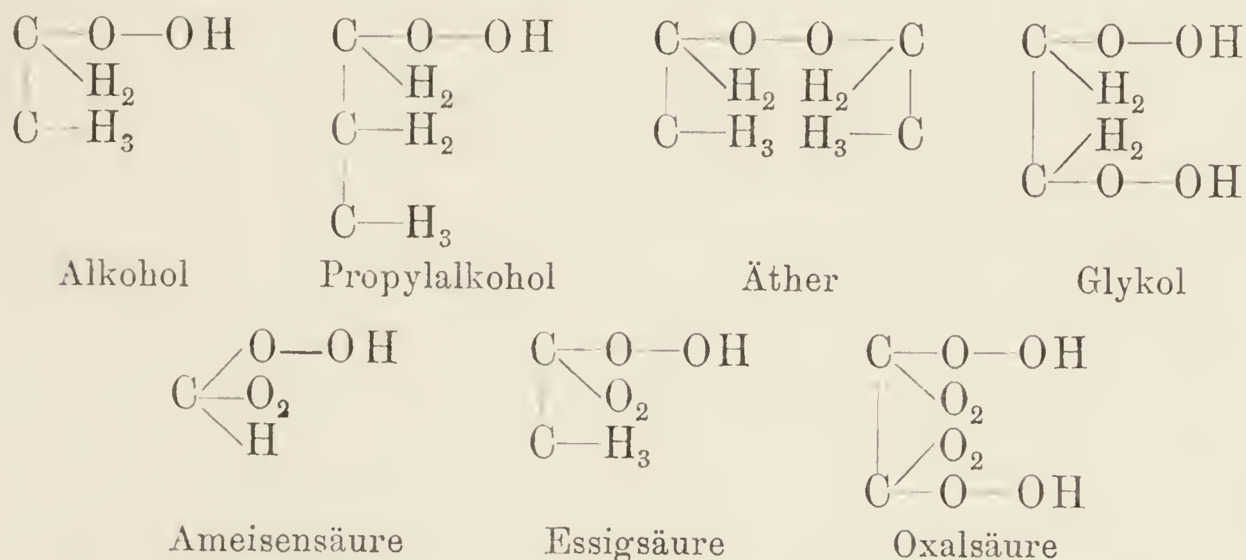
Die Aufstellung graphischer Konstitutionsformeln verdanken wir aber Couper, einem jungen Schotten, der zu dieser Zeit bei Wurtz arbeitete. Die Worte Kekulés: „Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft; wenn der eine sie nicht ausspricht, tut es kurz nachher ein anderer“, waren auch hier zutreffend. Couper[1]) gab Ideen Ausdruck, welche wesentlich mit denen Kekulés zusammenfielen, nämlich über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und das Vermögen der Kohlenstoffatome, sich miteinander zu verbinden. Seine Abhandlung „Sur une nouvelle Théorie chimique“ erschien zwar etwas später als Kekulés oben erwähnte Betrachtungen, sie war aber, wie erwiesen ist, geschrieben und der französischen Akademie eingereicht worden, schon ehe diese veröffentlicht waren.

Während Kekulé von Gerhardts typischer Betrachtungsweise ausging, hat Couper die Typentheorie verworfen. Ihr fehlten, seiner Ansicht nach, die Bedingungen einer allgemeinen wissenschaftlichen Theorie. Er ging von der Affinität der Elemente aus und unterschied zwischen Wahlverwandtschaft und Gradverwandtschaft. Diese entsprach ungefähr dem, was wir Valenz oder Sättigungskapazität nennen. Die Gradverwandtschaft ist bei dem Kohlenstoff eine gerade Zahl und in ihrem höheren Grad 4, wie aus der Zusammensetzung von dessen einfachsten Verbindungen hervorgeht. Charakteristisch für den Kohlenstoff ist, außer dieser Gradverwandtschaft, daß er sich mit sich selbst verbinden kann. „Dans mon opinion“, äußert er, „ces deux propriétés suffisent pour expliquer tout ce que la chimie organique présente de caractéristique; c'est que je demontrerai plus loin. La seconde de ses propriétés est, je crois, signalée ici pour la première fois.“ In Molekülen mit 3, 4, 5 usw. Atomen Kohlenstoff und einer äquivalenten Menge Wasserstoff, Sauerstoff usw. kann der Wasserstoff oder Sauerstoff von anderen Elementen ersetzt sein, aber der Kohlenstoff bildet das zusammenhängende Band. „C'est donc le carbone qui est uni au carbone.“ Dies gibt dem Kohlenstoff sozusagen eine eigentümliche Physiognomie und scheint über die bisher unerklärte Tatsache der Anhäufung der Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen Aufschluß zu geben.

---

[1]) Compt. rend. **46**, 1157.

Diese Theorie drückte Couper in graphischen Formeln aus, welche ein Bild von der Konstitution der Verbindungen geben sollen. Er läßt die einzelnen Atome hervortreten und verbindet die, welche aneinander gebunden sind, mit Strichen oder punktierten Linien. Um die Formeln recht zu verstehen, muß man wissen, daß Couper das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 annahm, und daß er Sauerstoff immer als Doppelatom mit der Gradverwandtschaft 2 auftreten läßt. Als Beispiel seiner Formeln, der ersten eigentlichen Konstitutionssymbole, in denen die Rolle der einzelnen Elementaratome beachtet wird[1]), mögen folgende angeführt werden:



Schon aus diesen wenigen Beispielen sehen wir, mit welchem richtigen Blick Couper die innere Zusammensetzung dieser Verbindungen wiedergab, und dies tritt in einer noch erstaunlicheren Weise in anderen komplizierten Fällen zutage, z. B. in bezug auf Weinsäure und Traubenzucker, die in chemischer Hinsicht weniger erforscht waren, als die angeführten Verbindungen. Wir sehen auch, wie die Ausdrucksweise selbst, die Gestaltung der Formeln, gerade die ist, die später allgemein adoptiert wurde. Es liegt etwas Geniales in dem ganzen Inhalt und der Darstellung der Abhandlung Coupers. Aber dieser sein wichtigster Einsatz in die Wissenschaft blieb auch fast sein einziger[2]). Nichtsdestoweniger hat sein Name neben dem Kekulés einen unbestrittenen Platz in bezug auf die Grundlagen der strukturchemischen Anschauungsweise, die vom Anfang der sechziger Jahre innerhalb der organischen Chemie Platz gewann.

---

[1]) Kolbes oben erwähnte Konstitutionsformeln wurden später aufgestellt.

[2]) Näheres über Couper siehe „Life and Chemical works of Archibald Scott Couper" by R. Anschütz (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh, Session 1908—1909, Vol. XXIX, Part. IV).

Die Kritik, welche der Abhandlung sowohl von Kekulé als auch von Butlerow zuteil wurde, war aber von keiner größeren Bedeutung und traf ihren Kern nicht. Dieser verteidigte, Couper gegenüber, Gerhardts Typentheorie, als den Tatsachen entsprechend, welche deren Aufstellung veranlaßt hatten, und fand, daß Couper die Art und Bedeutung seiner eigenen Theorie überschätzt habe. Wenn Gerhardt, meint er, die Bezeichnung der Molekularstruktur mit den damaligen Formeln für unmöglich erklärte, so dachte er nicht, daß die Erkennung dieser Struktur für immer unmöglich sei. „Die Zeit ist jetzt gekommen, weiter als Gerhardt zu gehen und die Ureigenschaften der Elemente in Betracht zu ziehen. Neue Theorien dieser Art werden aber doch keine andere Bedeutung haben als die, welche wir überhaupt für jede gegenwärtig mögliche chemische Theorie annehmen.“

Das Neue, was Kekulé und Couper in bezug auf die „Natur des Kohlenstoffs“ erkannten, kann in den beiden Sätzen, daß der Kohlenstoff ein vierwertiges Element ist, und daß seine Atome in ihren Verbindungen sich kettenförmig aneinander reihen, ausgedrückt werden. Man hat die auf diese Sätze gegründete Auffassung über die innere Zusammensetzung der Moleküle die Atomverkettungstheorie genannt, und auch als die Theorie der Bindung der Elementaratome bezeichnet.

Es fehlte nicht an denen, die das Neue dieser Ansichten bestreiten wollten. Wir haben schon erwähnt, daß Kolbe für sich die Priorität hinsichtlich der Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs beanspruchte, und Blomstrand fand nichts Originelles darin, die organischen Verbindungen, wie Kekulé es machte, aus CH_4 anstatt CO_2 (C_2O_4) abzuleiten. Blomstrand hat weiter die Ansicht ausgesprochen, daß auch die Atomverkettung an sich nichts Neues sei — sie wäre schon in den Formeln der gepaarten Verbindungen, vor allen in denen von Kolbe, ausgedrückt —, noch weniger eine neue Theorie. „Es ist keine Theorie, wessen Namen sie auch trüge, die es uns wahrscheinlich macht, daß die Kohlenstoffatome in komplizierteren Kohlenstoffverbindungen aneinander gebunden sind, wie Glied an Glied in einer Kette. Wenn uns einmal die Augen für das einfache Sättigungsgesetz des Kohlenstoffs aufgegangen sind, d. h. daß seine Wertigkeit = 4 ist, so wissen wir zugleich, daß es so ist. Daß der Kohlenstoff Glied für Glied sich selbst bindet, ergibt sich schlechthin aus der Erfahrung.“ Das eine wie das andere, fügt er hinzu, ist nicht

Kekulés Werk[1]). Lassen wir Kekulé selbst antworten. Am „Benzolfeste" 1890, wo seinen Verdiensten um die organische Chemie gehuldigt wurde, äußerte er unter anderem: „Etwas absolut Neues ist noch niemals gedacht worden, sicher nicht in der Chemie. Wir stehen alle auf den Schultern unserer Vorgänger; ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie?" Einen solchen hohen Aussichtspunkt hatte Kekulé erreicht. Er konnte weiter schauen und heller sehen als andere vor ihm, und das Resultat davon war die Erkenntnis, welche in der Lehre von der Atomverkettung zum Ausdruck kam. Was vorher nur geahnt oder vielleicht unbestimmt gedacht war, stand nun in klarem Lichte. Tatsächlich haben die von Kekulé (und von Couper) ausgesprochenen Ideen und gerade die Lehre von der Atomverkettung einen überaus befruchtenden Einfluß gehabt, wie es die ganze Entwickelung der organischen Chemie in den folgenden Jahrzehnten bezeugt. Diese Anerkennung an sich ist nicht geeignet, die Verdienste seiner Vorgänger, unter diesen auch Kolbe, zu verringern. Wenn sie nicht gebührend gewürdigt wurden, so geschah dies aus Unkenntnis oder aus Mangel an historischem Sinn.

Diese neue Auffassung und Erklärung der eigenartigen Zusammensetzungsverhältnisse der organischen Verbindungen drang wohl rasch ein in die chemische Anschauungsweise, aber auch ihre Anhänger, unter diesen Kekulé selbt, zögerten lange, sie in den chemischen Formeln anzuwenden. Es dauerte mehrere Jahre, bis die graphischen Formeln, speziell in der einfachen, sinnreichen Gestaltung, die Couper benutzt hatte, in Gebrauch kamen. Die Ursache davon war wohl zum Teil die, daß man ihrer noch nicht recht bedurfte, d. h. daß die typische Darstellungsweise überhaupt genügte, um das zum Ausdruck kommen zu lassen, was man ausdrücken wollte. Teils lag sie wohl auch in der schon hervorgehobenen, von Gerhardt herrührenden Auffassung von den rationellen Formeln und ihrer Bedeutung.

Auf Kekulés eigenen Standpunkt in dieser Frage wurde schon hingewiesen, wir müssen ihn aber noch etwas ausführlicher besprechen. In seinem großen „Lehrbuch der organischen Chemie", dessen erste Lieferung im Jahre 1859 erschien, äußerte er: „Die rationellen Formeln haben den Zweck, eine gewisse Vorstellung zu geben von der chemischen Natur einer Verbindung, also namentlich von ihren Metamorphosen und von den Beziehungen,

[1]) Aus einem nicht gedruckten Manuskript von Blomstrand (1884).

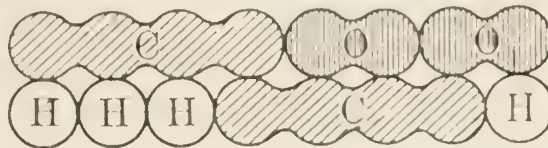
in welchen sie zu anderen Körpern steht.“ Sie sollen ausdrücken, „welche Atome mit besonderer Leichtigkeit gegen andere ausgetauscht werden können und welche Atomgruppen bei gewissen Reaktionen unangegriffen bleiben“. Für die meisten Substanzen lassen sich deswegen verschiedene Formeln aufstellen, was sogar in gewissen Fällen notwendig und nach der typischen Ausdrucksweise meistens durchführbar ist. „Im allgemeinen wird“, äußert Kekulé, „die am weitesten auflösende rationelle Formel immer die Natur einer Verbindung am vollständigsten ausdrücken, in dieser Hinsicht also den anderen vorzuziehen sein.“ Die Essigsäure und Propionsäure werden gewöhnlich folgendermaßen geschrieben: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$ und $\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$. Jedoch lassen die Formeln diejenigen Metamorphosen unberücksichtigt, bei welchen aus der Essigsäure Methyl- und aus der Propionsäure Äthylverbindungen entstehen, sowie die Bildung der letzteren Säure aus Natriumäthyl und Kohlensäure. Um diese Umsetzungen auszudrücken, kann man die mehr aufgelösten Formeln $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ bzw. $\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ benutzen, nach welchen sie als dem Typus $H_2 + H_2O$ zugehörig betrachtet werden. Für den gewöhnlichen Gebrauch genügt aber die erstgenannte Schreibweise. Die Wahl zwischen verschiedenen rationellen Formeln ist eine Frage der Zweckmäßigkeit. „Dabei muß man natürlich“, hebt Kekulé hervor, „im Auge behalten, daß die rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln, aber keine Konstitutionsformeln sind, daß sie nichts anderes sind, als Ausdrücke für die Metamorphosen der Körper und Vergleiche der verschiedenen Substanzen untereinander; daß sie aber in keiner Weise die Konstitution, d. h. die Lagerung der Atome in den bestehenden Verbindungen ausdrücken sollen.“ Wenn Kekulé behauptet, daß man auf chemischem Wege diese Lagerung nicht ermitteln könne, so bezieht sich dies auf die Stellung der Atome im Raume. Er meint, daß, selbst wenn sie erforscht wäre, sie nicht durch nebeneinandergesetzte Buchstaben dargestellt werden könne, sondern daß man dazu mindestens einer perspektivischen Zeichnung oder eines Modelles bedürfe.

So benutzte auch Kekulé in seinem Lehrbuche anfangs durchgehend die typischen Umsetzungsformeln für die einzelnen Verbindungen. In einigen Fußnoten bemerkt er jedoch, daß eine graphische Darstellung „zum leichteren Verständnis“ dienen könne,

und führt einige solche Symbole an, die eigentlich Projektionen von Atommodellen sind, z. B. für folgende Verbindungen:



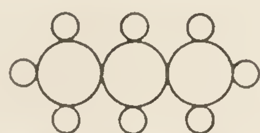
Äthylalkohol, C_2H_5OH



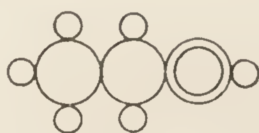
Essigsäure, C_2H_3OOH.

Dabei macht er aber — um nicht mißverstanden zu werden — den ausdrücklichen Vorbehalt, „daß die gezeichnete Größe der Atome keineswegs die wirklichen Größenverhältnisse, vielmehr nur die Basizität derselben, und daß die Stellung der einzelnen Atome in keiner Weise die relative Stellung derselben im Raume ausdrücken soll".

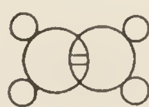
Zwei Jahre später (1861) hat der Physiker Loschmidt (Wien) in einer wenig beachteten Schrift „Chemische Studien" einen Vorschlag zu einer graphischen Darstellung der Kohlenstoffverbindungen gemacht, welche namentlich für die Geschichte der Benzolverbindungen Interesse hat[1]). Wir wollen hier nur kurz erwähnen, daß er die Atome oder vielmehr ihre Wirkungssphären durch Ringe verschiedener Größe bezeichnete, welche bei aneinandergebundenen Atomen sich berühren. Er unterschied zwischen den aus Kohlenstoffatomen bestehenden „Kernen" und den „Aufsatzelementen". Auch der von Kekulé nicht klar ausgesprochene Gedanke von einer Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, die Loschmidt als „vierstellig" bezeichnete, fand in seinen Formeln einen Ausdruck. Durch folgende Beispiele kann seine Darstellungsart erläutert werden:



Propylwasserstoff, C_3H_8



Äthylalkohol, C_2H_5OH



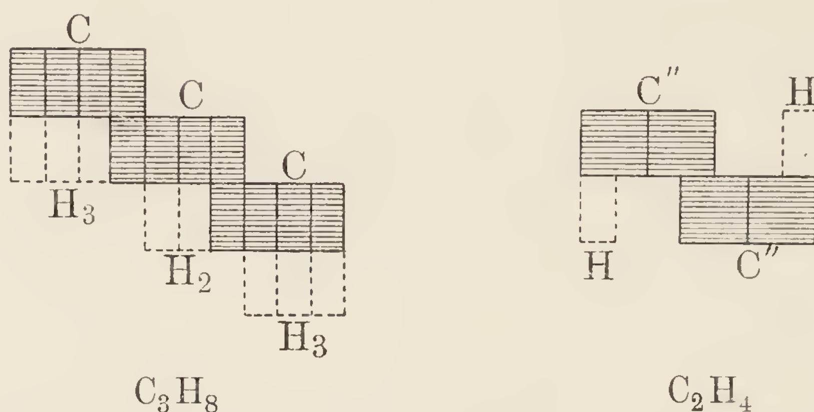
Äthylen, C_2H_4.

Er stellte solche Formeln für nicht weniger als 368 Verbindungen auf.

Die Loschmidtschen Symbole kamen nie zur Anwendung, die Kekuléschen Modellbilder wurden aber auch viel später in

[1]) Siehe Anschütz: Über Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzoltheorie (Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 539) und „Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung von J. Loschmidt", herausgegeben von R. Anschütz (Ostwalds Klassiker d. exakt. Wissensch., Nr. 190. Leipzig 1913).

einigen Lehrbüchern benutzt, um die Idee der Verkettung der Atome für den Leser klarzulegen. Selbst benutzte sie Kekulé, in etwas vereinfachter Form, als er die Theorie der Benzolverbindungen entwickelte (1865). Die Modelle, durch welche Wurtz[1]) die Verkettungstheorie veranschaulichte (1863), waren den Kekuléschen ähnlich:



Solche Modelle oder glyptische Formeln zur Veranschaulichung der chemischen Struktur hatten natürlich hauptsächlich einen pädagogischen Zweck. Als ein zweckmäßiges Ausdrucksmittel für den Atomzusammenhang im strukturchemischen Sinne können sie nicht betrachtet werden. Die aufgelösten Formeln mit Anwendung der gewöhnlichen chemischen Bezeichnungsweise waren nicht nur bequemer, sondern auch sachlicher und völlig hinreichend für die Verhältnisse, welche man graphisch auszudrücken suchte. Viele hervorragende Forscher warnten auch vor der Anwendung von Modellen, die geeignet wären, in den Händen unkritischer Lehrer falsche Eindrücke und Vorstellungen von der Bedeutung dieser Symbole zu wecken, eine Befürchtung, die aber wenig begründet war. Die Anwendung von Modellen wurde erst nützlich und notwendig, als auch die Raumvorstellungen in bezug auf die innere molekulare Zusammensetzung mit in Betracht gezogen wurden, als die Stereochemie ein Komplement zur strukturchemischen Anschauungsweise wurde.

Die anfängliche Abneigung gegen die rationellen Formeln als Ausdruck für die wahre atomistische Konstitution, hing mit der typentheoretischen Anschauung zusammen und war für das richtige Erfassen und Durchdringen der neuen Ideen hinderlich. Das Bedürfnis, hier klare Linien und Begriffe zu erhalten, wurde immer fühlbarer. Welche Aufschlüsse über die wirkliche atomistische Konstitution können auf rein chemischem Wege erzielt werden? und wie lassen sich die so gewonnenen Vorstellungen

---

[1]) Leçons de Chimie professées en 1863, S. 132.

veranschaulichen? Diese Fragen hat Butlerow klarzustellen versucht, vor allem in seiner Abhandlung: „Einiges über die chemische Struktur der Körper“ [1861][1]). Nachdem er auseinandergesetzt hatte, wie die Typentheorie, so nützlich sie auch für die Entwickelung der Chemie gewesen, nicht mehr genüge, eine befriedigende theoretische Erklärung der bekannten Tatsachen zu geben, hob er hervor, daß die Atomigkeit der Elemente eine Eigenschaft sei, welche bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft als Grundlage einer allgemeinen Theorie dienen könne. Wenn man von der Atomigkeit ausgeht, scheint es nicht unmöglich, „ziemlich weit in unseren chemischen Spekulationen zu gehen“.

Butlerow war mit Gerhardt (und auch mit Kekulé) darin einig, daß es wenigstens zurzeit nicht möglich wäre, sich „über die Lage der Atome im Inneren des Moleküls Rechenschaft zu geben“. Solange die physikalischen Untersuchungen nicht zu Hilfe kämen, könne die Chemie, welche mit den Körpern nur im Zustande ihrer Verwandlungen zu tun habe, kein Urteil über diese mechanische Struktur geben. Es ist aber, meint Butlerow, offenbar, wenn man den Begriff der physikalischen Atome ganz unberücksichtigt läßt, daß die chemischen Eigenschaften eines Körpers besonders durch den chemischen Zusammenhang der ihn konstituierenden Elemente bedingt werden, und daß dieser wiederum von den Affinitätseinheiten der Atome (der Atomigkeit) abhängig ist. Diesen chemischen Zusammenhang oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper bezeichnete Butlerow als chemische Struktur, im Gegensatz zu der vorläufig nicht erforschten mechanischen Struktur. Später definierte er die chemische Struktur auch „als die Reihenfolge der gegenseitigen chemischen Bindung der verschiedenen elementaren Atome“. Er sprach den Satz aus, daß die „chemische Natur eines zusammengesetzten Körpers durch die Natur und die Quantität seiner elementaren Bestandteile und durch seine chemische Struktur bedingt ist.“

Es war mehr als ein neues Wort, welches Butlerow hier einführte. Der Begriff der chemischen Struktur deckt sich wohl im Grunde mit dem der Atomverkettung nach Kekulé und stimmt auch wesentlich mit der diesbezüglichen Anschauungsweise Coupers überein. Die Grundlagen dieses Begriffes waren durch diese beiden

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie **4**, 549.

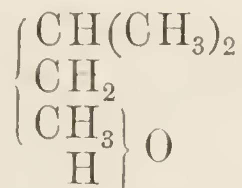
Forscher gegeben, aber der richtige Inhalt und die Begrenzung desselben waren nicht klar ausgesprochen und vielleicht deswegen nicht richtig erfaßt. Es wurde durch Butlerow einerseits klar gemacht, daß die chemische Struktur etwas ganz anderes war als die rationelle Zusammensetzung im Sinne der Typentheorie, d. h. nur ein Ausdruck der Analogie- und Umsetzungsverhältnisse. Andererseits wollte die Struktur nichts über die mechanische Lagerung der Atome im Molekül aussagen, also nicht das sein, was Gerhardt und anfangs auch Kekulé unter „constitution moleculaire“ verstand, nämlich „le véritable arrangement de leurs atomes“. Sie bedeutete vielmehr nur den bestehenden, aber für jede Substanz bestimmten chemischen Zusammenhang der Atome im Molekül.

Butlerow betont, daß er keine neue Theorie aufgestellt habe, sondern nur solche Ideen ausgesprochen, „welche sehr vielen Chemikern gehören“. „Ich muß sogar bemerken“, sagt er, „daß der Anschauung und den Formeln von Couper, dessen zu absolute und zu exklusive Schlüsse ich zurzeit bestritt, ein ähnlicher, aber nicht hinreichend klar aufgefaßter und ausgedrückter Gedanke zugrunde lag.“ Wenn er dessenungeachtet einige Jahre später selbst behauptet, daß ihm „ein bedeutender Teil der Priorität in betreff der vollständigen und konsequenten Durchführung der chemischen Bindungsweise der Elementaratome im Molekül“ zukommt, so hat er nicht unrecht, wenn auch einige seiner Zeitgenossen ihm dieses Verdienst nicht zuerkennen wollten. Bemerkenswert ist, daß Butlerow in der auf die Atomigkeit der Elemente gegründeten Strukturlehre „eine brillante Rechtfertigung der mechanischen Typen von Dumas“ sah.

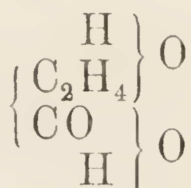
Daß die chemische Struktur auf chemischem — sowohl auf synthetischem wie auf analytischem — Wege ermittelt werden kann, versuchte Butlerow durch einige Beispiele klarzulegen und entwickelte die allgemeinen Prinzipien, die hier bestimmend sind. „Gelingt es uns“, sagt er, „die chemische Struktur in unseren Formeln auszudrücken, so werden diese Formeln in einem gewissen, obgleich unvollständigen Grade wirklich rationelle Formeln sein. Für jeden Körper wird in diesem Sinne nur eine rationelle Formel möglich, und wenn die allgemeinen, die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Körper von ihrer chemischen Struktur regierenden Gesetze abgeleitet sein werden, wird eine solche Formel alle diese Eigenschaften ausdrücken.“ „Die Zeit und die Erfahrung werden uns am besten lehren, wie

die neuen, die chemische Struktur ausdrückenden Formeln gestaltet werden müssen."

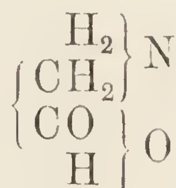
Die Gestaltung, welche er in seinen vielen späteren, für die Befestigung der strukturchemischen Auffassungen wichtigen Abhandlungen den Strukturformeln gab, erhellt aus folgenden Beispielen. Die in unmittelbarem Zusammenhang miteinander stehenden Atome wurden durch Klammer (welche der typischen Bezeichnungsweise entlehnt waren) vereinigt:



Amylalkohol



Milchsäure



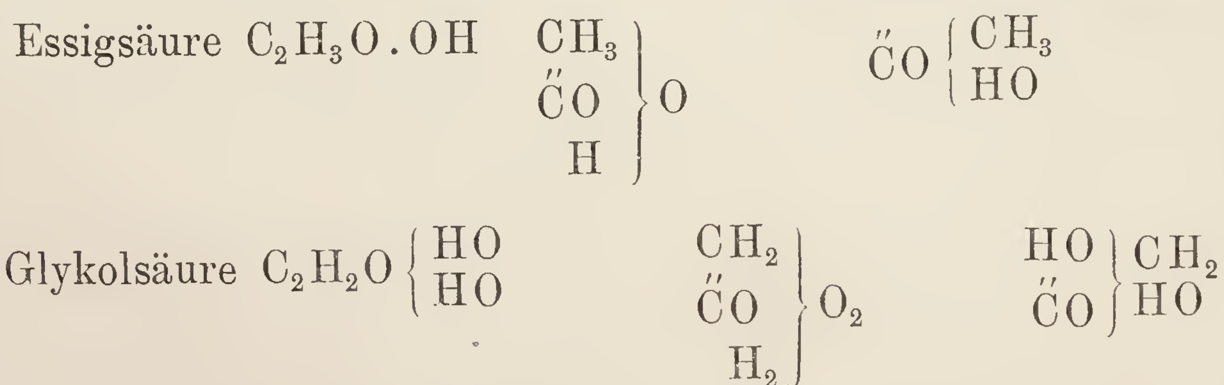
Glykokoll

Der Sinn der Strukturformeln war im Grunde derselbe, wie der der Formeln, welche Berzelius aufzustellen bestrebt war, abgesehen davon, daß sie dualistisch gedachte Radikalformeln waren. Auch Kolbe, der an den Hauptgedanken Berzelius' festhielt, wollte durch seine Formeln die wahre chemische Konstitution, im selben Sinne wie Butlerow, ausdrücken, wenn auch seine Voraussetzungen zum Teil andere waren. Nach Kolbe hatte zu dieser Zeit die Konstitutionserforschung zum Ziele, „die eigentlichen Angriffspunkte der Verwandtschaftskräfte" im Molekül klarzulegen, was wohl dasselbe bedeuten muß, wie der chemische Zusammenhang der Atome oder die chemische Struktur. Als Wurtz bei der Diskussion über die Konstitution der Milchsäure zwei rationelle Formeln der Chlormilchsäure (Chlorpropionsäure) beilegen wollte, äußerte Kolbe: „Einer Verbindung gleichzeitig zwei verschiedene rationelle Formeln zu vindizieren, d. h. auszusagen, daß sie bald diese, bald jene Körpergruppe als nähere Bestandteile, vielleicht auch noch auf verschiedene Weise miteinander verbunden enthalte, heißt etwas Unmögliches behaupten." Der Ausbildung des Begriffes der chemischen Struktur im unitarischen Sinne, wie er von Butlerow ausgesprochen wurde, standen jedenfalls die Kolbeschen Anschauungen nicht ganz fremd gegenüber.

Kekulé stellte sich den Auslegungen Butlerows, als nichts Neues enthaltend, kühl gegenüber. „Die Ansichten, die ich", äußerte er, „im allgemeinen über die Verbindungsweise der die Moleküle zusammensetzenden Atome ausgesprochen habe, sind nicht dadurch wesentlich geändert worden, daß man von chemischer Struktur oder von topographischer Lagerung der Äquivalente spricht." Trotzdem es ihm offenbar klar war, daß der

Zusammenhang der Atome im Molekül von der Abhängigkeit derselben voneinander (Verkettung) bedingt ist, wollte er nicht gern von den rationellen Formeln im Sinne der Typentheorie abstehen, und man hat Kekulé — und nicht mit Unrecht — einer gewissen Inkonsequenz in dieser Hinsicht beschuldigt. „Es würde ein großes Verdienst sein", sagte Heintz, „wenn ein Gelehrter von anerkanntem Ruf seine Bezeichnungsweise, für die er gekämpft hat, die aber überflügelt wird, aufgäbe und sich der weiter reichenden anschlösse."

In der zweiten Lieferung des zweiten Bandes seines Lehrbuches (1864) macht Kekulé einige Betrachtungen über „weiter auflösende rationelle Formeln". Die früher mit Vorliebe angewandten Formeln der gemischten Typen hatte er jetzt verlassen. Er findet es selbstverständlich, daß einer genauer untersuchten Substanz, von welcher man sich mit einiger Sicherheit eine Vorstellung über die Verbindungsweise der Atome bilden kann, nur eine graphisch dargestellte Formel möglich ist, daß „man aber eine solche graphische Formel in verschiedener Weise durch geschriebene Formeln ausdrücken kann". Es ist hierbei nicht von der äußeren Form der Formeln, welche unwesentlich ist, die Rede, sondern diese Verschiedenheit entsteht, wenn man entweder alle durch die graphische Formel ausgedrückten Ansichten in der geschriebenen Formel andeuten will, oder wenn man sich begnügt, einen Teil derselben durch die geschriebene Formel darzustellen. Um dies klarzulegen, führte er wieder verschiedene Beispiele an, z. B. die Formeln für Essigsäure und Glykolsäure:



Formeln dieser Art wurden jetzt von Kekulé vorzugsweise benutzt. Wie er sagt, zieht er überhaupt die vor, „welche nur einen Teil der Ansichten, die in den graphischen Formeln enthalten sind, direkt ausdrücken und einen anderen Teil dieser Ansichten der Betrachtung vorenthalten." Was er in den Formeln direkt ausdrücken wollte, ist: 1. die Kohlenstoffatome, die man als untereinander verbunden annimmt, 2. diejenigen Atome, von

welchen man annimmt, sie seien vollständig an Kohlenstoff gebunden, 3. diejenigen Atome, die als nur teilweise an Kohlenstoff gebunden angenommen werden (sogenannter typischer O usw.) und 4. die Atome, die man sich mit dem Kohlenstoff nur in indirekter Verbindung denkt (sogenannter typischer H usw.).

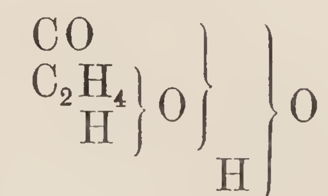
Wenn auch Kekulé jetzt annimmt — und wohl schon von 1858 an, ohne es deutlich ausgesprochen zu haben, angenommen hatte —, daß die Verbindungsweise der Atome in einer Substanz stets dieselbe ist, behält er doch die Auffassung der Typiker, „daß die rationellen Formeln nur Umsetzungs- und keine Konstitutionsformeln sind", zu einem gewissen Grade bei. Auch die Gestaltung seiner Formeln erinnerten an die typischen, wie auch die Ausdrücke „typischer Sauerstoff" und „typischer Wasserstoff" bezeugen, d. h. die Atome, welche dem Typus selbst gehören. Als er später, anläßlich der Benzoltheorie seine Schreibweise modifizierte, äußerte er: „Es will mir scheinen, als streite man in neuerer Zeit vielfach allzusehr um die Form und vernachlässige dabei bisweilen den Inhalt, und ich glaube, daß diese Verwechselung von Form und Inhalt mir manche Vorwürfe zugezogen hat, die ich nicht verdiene. Für viele derselben könnte ich leicht nachweisen, daß sie auf Mißverständnis beruhen; ich halte dies indessen für nicht der Mühe wert, weil der Wissenschaft daraus kein Vorteil erwachsen kann."

Ein lebhafter Meinungsaustausch über die chemische Konstitution und die rationellen Formeln fand während der darauf anfolgenden Jahre statt, an welchem außer Butlerow unter anderen Erlenmeyer, Kekulé, Wurtz, Heintz, Wislicenus, Markownikoff und Kolbe teilnahmen. Die Notwendigkeit, die chemische Struktur in dem Sinne Butlerows bei den einzelnen Verbindungen ausfindig zu machen, wurde von verschiedenen Seiten anerkannt, den Anhängern der Typentheorie war es aber recht schwer, sich von deren Betrachtungsweise und Auffassung in bezug auf die Bedeutung der rationellen Formeln freizumachen und auf diese Weise sich den Begriff „atomistische Konstitution" im strukturchemischen Sinne völlig anzueignen. „Es gehört heutzutage", sagt Blomstrand[1]) 1864, „zum guten Ton in der chemischen Welt, den sogenannten rationellen Formeln jede Bedeutung für die wirkliche Zusammensetzung einer Verbindung abzusprechen." „Es liegt", sagt er weiter, „etwas für die Wissen-

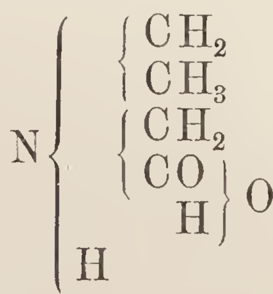
[1]) Om de organiska kropparnas Konstitution, S. 78. Lund 1864.

schaft sehr Demütigendes in dieser modernen Auffassung von der Bedeutung der chemischen Formeln. Warum sollte es dem Chemiker nicht, wie anderen Naturforschern, erlaubt sein, auf dem Wege der Konklusion und des logischen Beweises um ein Haar dem Ziele näher zu kommen, als mit den Resultaten der unmittelbaren Wahrnehmung?" In dem Maße aber, in dem die Begriffe sich klärten und neue Tatsachen hinzukamen, veränderte sich die Auffassung auch in dieser Hinsicht.

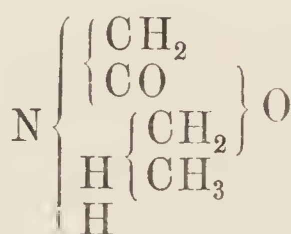
Auch Heintz und Wislicenus hatten sich der strukturchemischen Anschauungsweise angeschlossen. Dieser hatte mit jugendlichem Eifer die Typentheorie umfaßt, jener stand lange der ganzen unitarischen Anschauungsweise ablehnend gegenüber und war (1853) polemisch gegen Gerhardt für die älteren Lehren aufgetreten, ging aber später zum Lager der Typentheorie über und wurde kurz darauf einer der überzeugtesten Anhänger der Strukturtheorie. Wislicenus wandte die neue Anschauungsweise besonders bei seinen Untersuchungen über die Milchsäure an und Heintz bei denen über Glykolamidsäuren. Aber auch sie waren einigermaßen von den typentheoretischen Begriffen gebunden, was vor allem in den Formeln zum Vorschein kam, womit sie die Konstitution der eben erwähnten Verbindungen auszudrücken suchten. Gegenüber Markownikow, welcher, wie auch Butlerow, die Typenlehre als eine verlassene betrachten wollte, äußerte Heintz: „Allerdings ist sie nicht mehr dieselbe wie früher, allein ganz abgeworfen und durch die Lehre von der chemischen Struktur beseitigt kann ich sie nicht halten. Letztere ist nur ein weiterer Ausbau ersterer. Bei diesem Ausbau war allerdings die Lehre von der Atomigkeit der Elemente besonders fördernd, durch welche dann auch eine größere Zahl von Typen gefordert wird, als Gerhardt annahm." Als Beispiel der Ausdrucksweise dieser Forscher können die Formeln der Milchsäure, des Äthylglykokolls und des Glykokolläthers dienen:



Milchsäure nach Wislicenus



Äthylglykokoll nach Heintz



Glykokolläther nach Heintz

Die Gestaltung der Formeln ist eine kompliziertere als die Butlerowschen Symbole, aber sie drücken doch tatsächlich dasselbe aus wie diese.

Bei der Besprechung der Strukturtheorie und der Strukturformeln hat Wurtz[1]) den letzteren eine Form gegeben, die sich den Couperschen nahe anschließt und an Klarheit nichts zu wünschen übrig läßt. Er schrieb z. B. Glykol:



$$H—O—CH_2—CH_2—O—H.$$

Diese Formeln waren also wahre Verkettungsformeln, wie sie später in Gebrauch kamen. Er will aber geltend machen, daß sie eigentlich nichts anderes sind, als aufgelöste typische Formeln, und meint, daß sie keineswegs unbedingt den gewöhnlichen „einfachen und klaren“ typischen Formeln vorzuziehen sind. Sie können leicht in Fällen, wo der innere Zusammenhang der Atome nicht völlig klargelegt ist, mißbraucht werden, weil sie Anspruch haben, für bestimmte Substanzen die einzig geltenden zu sein. „Aber auch hier“, sagt er, „darf der Mißbrauch nicht den Gebrauch ausschließen, und die Konstitutionsformeln oder Strukturformeln, wie sie Butlerow nennt, durch welche man die Beziehungen zwischen den Atomen und Gruppen in den chemischen Verbindungen auszudrücken versucht, sind gewiß berufen, große Dienste bei den Erklärungen der Isomerie zu leisten.“

Die Erklärung der bekannten und die Prognose noch unbekannter Isomeriefälle schien tatsächlich der beste Prüfstein für die Richtigkeit und Anwendbarkeit der strukturchemischen Auffassung zu sein. Dies war auch die Ansicht Erlenmeyers[2]) — einer der ersten, welcher sich in die neue Betrachtungsweise hineinfand und sie mit größtem Eifer weiterzuentwickeln strebte. Er sprach sich hierüber (1864) folgendermaßen aus: „Nicht die Frage, ob einfacher, doppelter, *n*facher Wasserstoff oder Wassertypus, sondern genauestes Studium der vorhandenen Isomerien, Versuche, möglichst viele Isomerien einer bestimmten analytischen Zusammensetzung zu erzeugen, Aufstellung von Hypothesen über die chemischen Isomerien bzw. die chemischen Konstitutionen und Prüfung derselben durch das Experiment scheinen mir jetzt die nächsten Aufgaben der chemischen Forschung zu sein.“ Wir kommen zu dieser Frage der Befestigung der strukturchemischen Anschauungen zurück, im Zusammenhang mit der Besprechung

[1]) Leçons de Chimie professées en 1863, S. 140.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 7, 1 (1864).

der Isomerieerscheinungen. In bezug auf Erlenmeyers Ansichten kann hier doch erwähnt werden, daß sie von den Butlerowschen besonders dadurch abweichen, daß er eine Verschiedenheit der Affinitätseinheiten desselben Atoms annahm. Butlerow hielt es für ratsam, „von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten fürs erste vollständig abzusehen", und meinte, daß zwei empirisch gleich zusammengesetzte Moleküle als identisch angenommen werden müssen, sobald in denselben die chemische Beziehung jedes einzelnen Atoms zu den anderen dieselbe ist. Erlenmeyer dagegen behauptete, daß die einzelnen Affinitätseinheiten oder Äquivalente, wie er sie nannte, von verschiedener Stärke sind, und „daß eine derartige Verschiedenheit, von vornherein vorhanden, verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften bei den Verbindungen bedingt". Über diese Verhältnisse besitzen wir indessen keine bestimmten Kenntnisse und deswegen können wir vorläufig nicht die wahre chemische Konstitution ermitteln, „sondern wir müssen uns mit der Annahme einer relativen Konstitution begnügen", welche als willkürlich gewählter „Situationsplan" betrachtet werden kann, in dem wir uns „die Äquivalente der Bestandteile in einer gewissen Anziehungsweise zueinander gestellt denken". So stellt sich Erlenmeyer vor, daß die Gruppe CH_3 verschieden sein kann, indem die mit Wasserstoff gesättigten drei Kohlenstoffäquivalente nicht immer dieselben sein müssen, und so nimmt er auch zwei OH-Gruppen an, je nachdem das eine oder andere Wasserstoffatom des Wassers eliminiert worden ist. In den Säuren und in den Basen bzw. Alkoholen sollten die verschiedenen Hydroxyle zum Vorschein kommen. Diese Anschauungsweise gewann aber nur wenig Anklang, als in den Tatsachen nicht begründet, und wurde auch bald beseitigt (s. nächstes Kapitel).

Wir haben oben auch Kolbes Namen genannt. Er ging immer noch seine eigenen Wege, ohne sich direkt von der Forschungsrichtung beeinflussen zu lassen, welche aus der Gerhardtschen, der unitarischen und typentheoretischen Betrachtungsweise hervorgegangen war und in der Atomverkettungs- oder Strukturtheorie Gestalt angenommen hatte. Er beharrte noch an den elektrochemischen Gegensätzen als für die Zusammensetzung der Verbindungen maßgebend, wenn auch seine dualistische Anschauungsweise nicht in den von Berzelius geschaffenen Formen Ausdruck fand. Wir haben schon früher auseinandergesetzt, wie er sich die Zusammensetzung der organischen Verbindungen dachte und wie er ihre Konstitution in Formeln ausdrückte. Auch er

war zu der Einsicht von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gekommen, wie aus seiner Herleitung der organischen Verbindungen aus dem Kohlendioxyd (C_2O_4) bzw. Kohlensäure (C_2O_4, 2 HO) hervorgeht. Diese Sättigungskapazität des Kohlenstoffs wurde ihm aber kein „Dogma“, von dem er bei seinen Betrachtungen ausgegangen wäre, sondern er zögerte nicht, anzunehmen, wenn dies nötig schien, daß das Kohlenstoffatom auch von zwei oder drei Äquivalenten Wasserstoff, Sauerstoff usw. gesättigt werden könne. Er glaubte von keiner schematischen Anschauungsweise gebunden zu sein, wie es, seiner Meinung nach, die Anhänger der Typentheorie und Strukturchemie waren. Zwar führte er die erwähnte Sättigungskapazität des Kohlenstoffs auf das Doppelatom C_2 (C = 6) zurück, nicht auf C (C = 12), aber dieser Umstand war von geringer Bedeutung. Wichtiger war, daß er forthin das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 annahm, wodurch die Sauerstoff- und Wasserstoffatome äquivalent wurden und eine Ersetzung von einem Sauerstoffatom durch ein Wasserstoffatom stattfinden konnte. Dies war eine Voraussetzung für seine Herleitung der organischen Verbindungen aus der Kohlensäure, bezeichnete aber zugleich die schwächste Seite der Kolbeschen Auffassung von der Konstitution der Verbindungen, wie sie in seinen Formeln zum Vorschein kam. Da er infolgedessen das Wasser als HO bezeichnete, mußte das Hydroxyl (der Wasserrest nach der typischen und strukturchemischen Anschauungsweise) mit HO_2 ausgedrückt, d. h. als Wasserstoffsuperoxyd aufgefaßt werden[1]. Wenn auch die Voraussetzungen, von denen Kolbe ausging, nicht mit denen der „modernen“ Richtung übereinstimmten, so waren die Methoden für die Konstitutionserforschung doch dieselben, und dies wurde auch öfters bezüglich der Resultate der Fall, wenn auch die Deutungsart verschieden war. Wir sehen dies in der Prognose der isomeren Verbindungen, z. B. die der sekundären und tertiären Alkohole, deren

[1]) Als Kolbe sich dafür aussprach, daß Glykolsäure, Milchsäure usw. Oxysäuren seien, d. h. seiner Meinung nach Wasserstoffsuperoxyd, HO_2, als Substituent in dem Radikal enthielten, äußerte er: „Die Annahme, daß Wasserstoffsuperoxyd die Rolle eines einfachen Elementes spiele und in einem organischen Radikal den Wasserstoff substituieren soll, erscheint im ersten Augenblick so paradox und unwahrscheinlich, daß ich auf lebhaften Widerspruch gefaßt bin. ... Es ist aber schon mehrfach in der neueren Geschichte der Chemie vorgekommen, daß Ansichten, die anfangs nicht minder paradox und ungewöhnlich erschienen als obige (z. B. die Substitution des Wasserstoffs in organischen Radikalen durch Chlor und gar durch Untersalpetersäure), nachher allgemeine Anerkennung erhalten haben.“ (Ann. d. Chem. Pharm. **109**, 257.)

Entdeckung auf eine glänzende Weise die Richtigkeit der Kolbeschen Anschauungsweise zu bestätigen schien (siehe nächstes Kapitel), deren Existenz aber ebensogut von der Atomverkettungstheorie vorauszusehen gewesen wäre. Sieht man von dem formalistischen Beiwerk ab und modifiziert die Kolbeschen Formeln durch ihr Zurückführen auf C = 12 und O = 16, so ergibt sich in vielen Fällen ihre Identität mit den strukturchemischen Formeln, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

	Strukturformel	Nach Kolbe	Kolbes Formel modifiziert
Essigsäure:	$\begin{cases} CH_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$	$HO, C_2H_3(C_2O_2)O$	$CH_3(CO), HO$
Bernsteinsäure:	$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ C_2H_4 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$	$2HO, C_2H_4\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}O_2$	$C_2H_4\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}, 2HO$

Butlerow bemerkte auch schon im Jahre 1863, daß, wenn man die Schreibweise von Kolbe modifiziert und die Formeln von Kekulé gebührend zerlegt, sie in vielen Fällen zu demselben Resultat führen. Und Erlenmeyer kam bei seinen Betrachtungen über die chemische Konstitution (1864) zu der Ansicht, „daß die beiden Anschauungen übereinstimmen, und daß nur die Schreibweisen und Benennungsweisen verschieden sind“. Und er fügte hinzu: „So kommt es heutzutage in unserer Wissenschaft vor, daß man oft nur in einer Verschiedenheit der Form und Stellung der bei den Formeln gebrauchten Klammern einen Unterschied in der Anschauungsweise zu suchen verleitet wird.“ Man verwendet häufig „mehr Kraft darauf, eine Klammer abzuzwingen oder eine aufzudrängen, als auf das Nachdenken über die Mittel zur Erklärung der Isomerien oder wenigstens zur Darstellung derselben in Formeln, die keiner Übersetzung (in Worte) mehr bedürfen“.

So war man von den zwei verschiedenen Seiten, die einander Jahrzehnte hindurch feindlich gegenüber gestanden hatten, wesentlich zu denselben Ergebnissen gekommen, wenn man auch fortwährend in vererbten Vorstellungen und Vorurteilen so befangen war, daß man diese Übereinstimmung nicht sehen und anerkennen wollte. Vor allem gab Kolbe dies nie zu, sondern hielt daran fest, daß seine Auffassung von der chemischen Konstitution und seine darauf gegründeten Formeln etwas ganz anderes waren als

die der Strukturchemiker. Ganz ohne sachlichen Inhalt und Bedeutung waren die Divergenzen nicht, welche in den verschiedenen Versuchen, die Konstitution in Formeln auszudrücken, hervortraten, sie wurden aber jedenfalls überschätzt. Heintz, der mit Kolbe über die Konstitution der Glykolamidsäuren polemisierte, fand die Fortsetzung der Diskussion zwecklos. Er präzisierte die Verschiedenheit in den strittigen Anschauungen so, daß Kolbe an die wahrhaftige Existenz der Radikale glaube, „denn sonst würde ihm nicht das Methyl etwas anderes sein als Methylen plus Wasserstoff."

Im Zusammenhang mit der Frage von dem Begriff der chemischen Konstitution oder Struktur haben wir im Vorhergehenden auch die Meinungsverschiedenheiten über die Gestaltung der aufgelösten Formeln berührt, weil die Formelfrage zu dieser Zeit, wie auch früher, einigermaßen in den Vordergrund der Diskussion trat und nicht ohne Bedeutung war für die Klarstellung der Begriffe selbst. Aber sie war in allen Fällen eine sekundäre Frage, welche an Wichtigkeit und Interesse verlor, als einmal die Begriffe Atomverkettung oder chemische Struktur nach den von Kekulé und Couper aufgestellten Prinzipien angenommen und richtig erfaßt waren. Dann konnte auch L. Meyer (1868), anläßlich einer Prioritätsreklamation von Butlerow, sich mit Recht folgende ironische Äußerung erlauben: „Ob ein Chemiker die Reihe der Zeichen, welche die auf Grund jener beiden Sätze (die von Kekulé und Couper aufgestellten) ermittelte Ordnung der Atome schematisch ausdrücken wollen, von links nach rechts, wie sonst in Europa üblich, oder wie die Hebräer, von rechts nach links, oder gar chinesisch, von oben nach unten, schreiben will, ist lediglich Sache des Geschmacks und der Bequemlichkeit, mithin von sehr untergeordneter Bedeutung." Und er fügt noch hinzu: „Auf dergleichen, das Wesen der Sache nicht verändernde Dinge konnte nur so lange Wert gelegt werden, als man Formeln dieser Art benutzte ohne Kenntnis des innersten Grundes, auf welchem die große Zweckmäßigkeit derselben beruhte. Die Unkenntnis dieses Grundes war die verborgene Triebfeder des wunderlichen Kampfes, der Jahrzehnte hindurch über den Wert chemischer Formeln geführt wurde."

Daß man sich allmählich einigte, für die Strukturformeln eine Form anzunehmen, die sich den ursprünglichen, von Couper aufgestellten Formeln, wo die miteinander zusammenhängenden Atome durch Striche verbunden sind, anschließen, geschah natürlich lediglich aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Übersichtlichkeit.

Die Bedenken, welche man früher unter dem Einfluß der Gerhardtschen Anschauungsweise gehabt hatte, die chemische Konstitution oder die Anordnung der Atome in den Molekülen durch aufgelöste Formeln auszudrücken, hörten jetzt auf, und man ging sogar in einzelnen Fällen nach der entgegengesetzten Richtung zu weit. „Jetzt gibt es keinen, der leichter und ungezwungener Konstitutionsformeln oder, wie man es moderner sagt, Strukturformeln konstruiert, als gerade diejenigen, welche anfangs dem Lager angehört hatten, wo man vor allem sich die Aufgabe stellte, die Alleinberechtigung der empirischen Formeln zu beweisen“ (Blomstrand).

Schon beim Aufstellen der beiden Sätze, welche für die Zusammensetzung der organischen Verbindungen bestimmend waren, nämlich die Vierwertigkeit und das Selbstbindungsvermögen des Kohlenstoffatoms, hob Kekulé hervor, daß es Stoffe gebe, welche nicht durch die einfachste Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome erklärt werden können, in denen also die gebundenen Affinitätseinheiten an Zahl weniger als $2n + 2$ waren. Er ging da auf keinen Versuch ein, diese Tatsache zu erklären. Wenn wir von den aromatischen Stoffen absehen, welche eine besondere Gruppe mit einer „dichteren Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome“ bildeten, eine Bindungsweise, die Kekulé später durch die Benzoltheorie erklärte, kannte man viel solche wasserstoffarme Substanzen, wie Äthylen und dessen Homologe, Allylalkohol, Akrolein, Akrylsäure, Fumar- und Maleinsäure u. a. Für diese führte Erlenmeyer die Benennung „ungesättigt“ ein, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Verbindungen, welche den Charakter völlig gesättigter Körper hatten. Für die erstgenannten charakteristisch war ihr Vermögen, durch Addition sich mit Wasserstoff, Brom u. a. zu verbinden, ein Vermögen, welches in dem Maße zunahm, als sie sich von dem Grenzzustand C_nH_{2n+2} entfernten (Carius).

Um die Konstitution der ungesättigten Verbindungen zu erklären, konnten drei Hypothesen aufgestellt werden, nämlich: 1. sie enthalten ein zweiwertiges Kohlenstoffatom, 2. sie enthalten Kohlenstoffatome mit freien Verbindungseinheiten und 3. zwei Kohlenstoffatome sind durch je zwei Verbindungseinheiten miteinander verbunden. Die erste Annahme hatte schon Couper gemacht, und auch Wurtz hielt sie nicht für ausgeschlossen, aber die allermeisten von den Strukturchemikern hielten — auch darin Kekulé folgend — an der konstanten Vierwertigkeit des Kohlen-

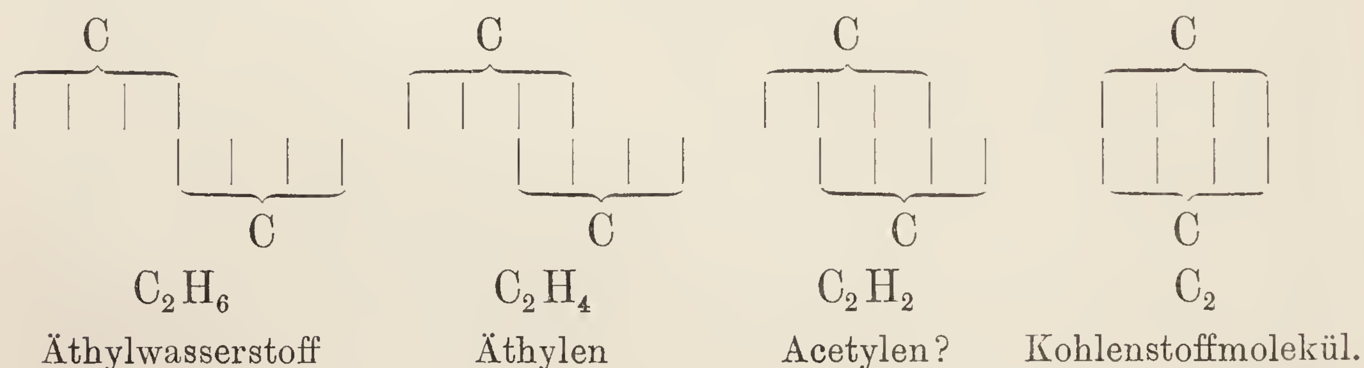
stoffs fest. Kolbe war, wie schon erwähnt, anderer Meinung. „Der Kohlenstoff C_2 ist“, sagte er, „nicht absolut ein vierwertiges Element, sondern auch zweiatomig (sogar auch dreiatomig in der Oxalsäure).“ In allen Verbindungen, welche zweiatomigen Kohlenstoff enthalten, „ist er mehr oder weniger bestrebt, sich auf die höhere Sättigungsstufe zu erheben“. Er formulierte das Äthylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ also $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, worin das eine Kohlenstoffatom zweiwertig wäre, während Kekulé das Äthylen $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ bezeichnete. Die Kontroversen waren zum Teil nur ein Streit um Worte. Im Kohlenoxyd waren nach Kekulé zwei Affinitäten „nicht betätigt“, nach Kolbe „schlummerten sie“. Dazu bemerkte Lossen später, „was nicht ist, das schlummert auch nicht, und was schlummert, ist auch da, ich sehe keinen Unterschied zwischen den beiden Anschauungen.“

Überhaupt war man zu dieser Zeit am meisten geneigt, in den ungesättigten Verbindungen freie Valenzeinheiten anzunehmen, wie unter anderem aus den Betrachtungen von Butlerow und Kekulé über die Isomerie hervorgeht. Man sprach von „Lücken“ und „lückenhaften Verbindungen“ (die letztgenannte Bezeichnung wurde schon 1853 von Rochleder für einige nicht vollkommen gesättigte Körper benutzt). Bei seinem Versuch, die Isomerie zwischen Fumarsäure und Maleinsäure zu erklären, äußerte Kekulé[1]) [1863]: „An der Stelle des Moleküls, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen (nämlich mit der Bernsteinsäure verglichen), sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an der Stelle gewissermaßen eine Lücke. Daraus erklärt sich die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher solche gewissermaßen lückenhafte Verbindungen sich durch Addition mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen.“ Die Lücke wird hierbei ausgefüllt. Kekulé bemerkte jedoch, daß man „ebensogut annehmen kann, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermaßen zusammengeschoben, so daß zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist dies nur eine andere Form für denselben Gedanken“. Es war dies die Theorie der Doppelbindung, die Erlenmeyer schon im Jahre vorher (1862) als plausibel aufgestellt hatte. Bei Aufstellung seiner Benzoltheorie (1865) hat Kekulé sich für diese letztere „Form“ entschieden. „Die Kohlenstoffatome können sich“, sagt

[1]) Zeitschr. f. Chemie 6. 9 (1863).

er, „auch so verbinden, daß zwei Affinitäten durch zwei gesättigt werden.“ Als einfachste ungesättigte Verbindung (oder als einfachste Verbindung mit geschlossener Kette) betrachtete er das Äthylen. Das Methylen, CH_2, existiert nicht, „denn es läßt sich nicht verstehen, daß zwei Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich miteinander sollten verbinden können“.

Bei Erwähnung der graphischen Formeln von Loschmidt haben wir schon bemerkt, daß in diesen auch die zweifache Bindung zweier Kohlenstoffatome (z. B. bei Äthylen und Allylalkohol) durch Bindungsstriche zum Ausdruck gebracht wurde, während in den Modellbildern von Kekulé die mehrfache Bindung durch die mehrfache Berührung der für die polyvalenten Atome von ihm eingeführten Figuren veranschaulicht wird. Erst in dem Formelschema, durch welches Kekulé die Konstitution des Benzols ausdrückte, wurde eine solche Bezeichnungsweise benutzt. In den gewöhnlichen Formeln wurden die Doppelbindungen wohl zuerst von Wilbrand[1] (1865) angewandt, und zwar zunächst um die Verschiedenheit zwischen dem dreiwertigen Glyceryl und dem einwertigen Allyl klarzulegen. Er spricht den Satz aus: „Wenn zwei Kohlenstoffatome zu dem Kohlenstoffskelett einer organischen Verbindung zusammentreten, so kann das C_2 sechs-, vier-, zwei- oder nullatomig auftreten“ und drückt dies graphisch in folgender Weise aus:



C_2H_6 Äthylwasserstoff — C_2H_4 Äthylen — C_2H_2 Acetylen? — C_2 Kohlenstoffmolekül.

Wie ersichtlich ist, hat er für das Acetylen die dreifache Bindung als wahrscheinlich angenommen.

Diese Auffassung wurde auch bald die allgemein herrschende, und die Bezeichnungsweise Wilbrands kam, wenn auch in vereinfachter Form, in Gebrauch.

Jedoch erschien die Möglichkeit der Annahme ungesättigter Affinitäten in freien Molekülen keineswegs ausgeschlossen. L. Meyer fand (1866), daß diese Annahme, auch wenn sie bei den Chemikern wenig Anklang findet, „in sich durchaus keine philosophische

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 8, 683.

Schwierigkeit hat. Daß einmal unter besonderen Umständen eine oder mehrere Affinitäten ungesättigt bleiben, kann nicht auffallen; viel eher würde es wunderbar sein, wenn solche ungesättigte Affinitäten nie vorkämen". Er glaubte hieran festhalten zu müssen, besonders um die Isomerie zwischen den von Regnault aus Äthylen und von Harnitz-Harnitzky aus Aldehyd und Phosgen erhaltenen verschiedenen Verbindungen C_2H_3Cl erklären zu können:



HHCCHCl und .HHCCHCl. oder ..HCCHHCl.

Einige Jahre später haben aber Kekulé und Zincke nachgewiesen, daß das Chloraceten von Harnitz-Harnitzky „neben anderen merkwürdigen Eigenschaften auch die der Nichtexistenz besitzt".

Die Erklärungen der ungesättigten Verbindungen durch das Vorhandensein doppelter und mehrfacher Bindungen gewann mehr und mehr Boden, besonders nachdem Erlenmeyer seine Betrachtungen über diesen Gegenstand veröffentlicht hatte [1]) (1866). Gegen die Annahme freier Valenzen in diesen Körpern war der Umstand maßgebend, daß keine Verbindungen bekannt waren, in denen man eine unpaare Anzahl freier Affinitätsäquivalente hätte annehmen müssen, und vor allem, daß das Methylen, $=CH_2$, nicht isoliert werden konnte. Bei allen den Reaktionen, welche zu dessen Bildung hätten führen sollen, erhielt man stets Äthylen (Perrot, Butlerow). Erlenmeyer und andere mit ihm folgerten hieraus, daß Verbindungen mit freien Affinitäten am Kohlenstoff nicht, wie bei anderen Elementen, existieren könnten, sondern daß im Augenblick der Entstehung sich zwei derartige Reste momentan unter gegenseitiger Absättigung je zweier Valenzen zusammenlagerten. Auch in dem Verhalten des Äthylenchlorids und Äthylidenchlorids gegen Natrium sah Erlenmeyer eine Stütze für diese Auffassung. Daß die erstgenannte Verbindung beim Erhitzen mit Kalium Äthylen liefert, war schon längst durch Versuche von Regnault bekannt. Tollens fand (1866), daß das Äthylidenchlorid, in ähnlicher Weise behandelt, weit schwieriger zersetzt wird, und daß auch hier Äthylen entsteht. Erlenmeyer schloß hieraus, daß daß Äthyliden nicht als freier Kohlenwasserstoff existiert, sondern im Entstehungsmoment in das beständige Äthylen sich umlagert. Da er nun sichergestellt zu haben glaubte, was auch durch die Untersuchungen von Butlerow und Osokin (1868) bestätigt wurde, daß dem Äthylen die symmetrische Formel

[1]) Verhandl. d. Naturw. Vereins in Heidelberg 1866.

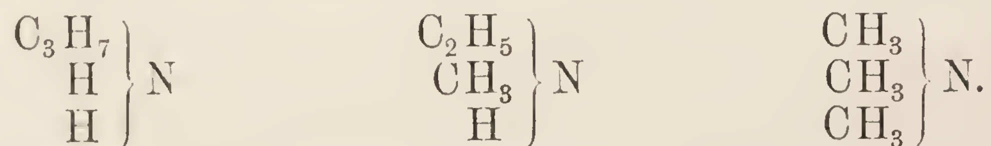
zukommt, während Äthyliden die Zusammensetzung $CH_3 . CH=$ besitzt, so sah er auch hier einen neuen Beweis für die Ansicht, daß ein Kohlenwasserstoff mit freien Valenzen nicht existenzfähig ist. Dem Äthylen käme also die Formel $CH_2{=}CH_2$ zu. In Übereinstimmung hiermit fand Butlerow, daß unter den vier theoretisch möglichen Propylenen nur eins in freiem Zustande vorkommt, nämlich $CH_3 . CH{=}CH_2$. Er äußerte (1870), daß er „die Ansicht der meisten Chemiker teile, daß eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existieren, sondern daß in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine Bindung je zweier oder je dreier Affinitäten stattfindet". Die Annahme doppelter und mehrfacher Kohlenstoffbindungen blieb bestehen, wenn auch nicht im Sinne „doppelt hält besser", denn die ungesättigten Verbindungen zeigten sich als besonders reaktionsfähig.

XIII.

Entwickelung und Klarstellung des Begriffes der Isomerie 1858—1870. Feststellung der Konstitution der einfacheren organischen Verbindungen. Kolbes Opposition gegen die Strukturchemie. Blomstrands Chemie der Jetztzeit. Berthelot.

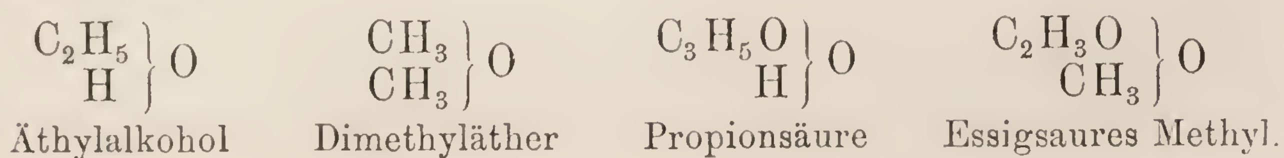
„Die Zahl der theoretischen Isomerien ist wirklich größer, als man eigentlich wünschen möchte.“ Butlerow.

Wir haben in einem früheren Kapitel über die ersten Beobachtungen hinsichtlich der Isomerie berichtet. Berzelius, der anfangs das Vorkommen der Isomerie überhaupt bezweifelte, hat selbst bei seinen Untersuchungen über die Weinsäure und Traubensäure ihre Existenz bestätigt. Er definierte die isomeren Verbindungen als Körper, „welche bei der gleichen chemischen Zusammensetzung und bei gleichem Atomgewicht (Molekulargewicht) verschiedene Eigenschaften haben“. Neue Fälle der Isomerie wurden im Laufe der Zeit entdeckt. Bei einigen war die Ursache der Verschiedenheit deutlich genug, um erklärt und in Formeln ausgedrückt zu werden. Dies galt z. B. für die Isomerie bei den Aminen. Es existieren drei Basen der Zusammensetzung C_3H_7N, nämlich Propylamin, Äthylmethylamin und Trimethylamin:



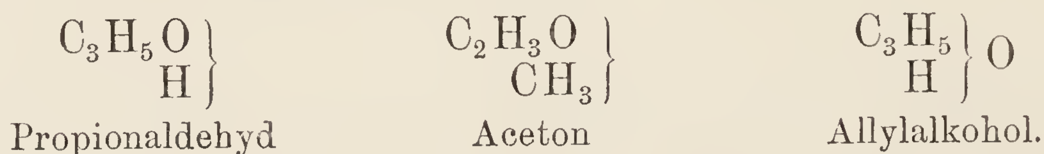
Von besonderem Interesse war die von Hofmann beobachtete Isomerie zwischen Toluidin und Methylanilin u. a. (s. S. 186).

So war auch die Ursache der Isomerie zwischen den Alkoholen und den Äthern, sowie zwischen den Säuren und den Estern klar:



Eine verschiedene Anzahl von Radikalen, deren Atomsumme dieselbe ist, ist hier von einem mehrwertigen Element zusammengehalten.

Auch die zwischen den Aldehyden und den Acetonen herrschende Isomerie konnte durch die typische Betrachtungsweise befriedigend erklärt werden, und ebenso die Isomerie des Allylalkohols mit dem Propionaldehyd:



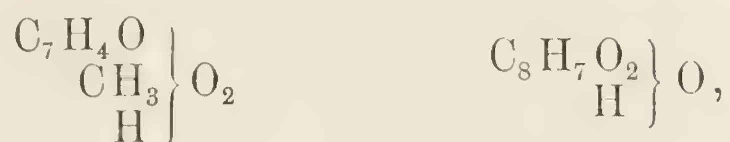
$$\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Propionaldehyd Aceton Allylalkohol.

Aber andere Fälle waren bekannt, wo die Ursache der Isomerie ganz verborgen war. Solche Verbindungen waren die Weinsäure und Traubensäure, zu denen sich noch die von Pasteur 1853 entdeckte Mesoweinsäure gesellte, ferner die schon lange bekannten, gleich zusammengesetzten, aus Äpfelsäure gewonnene Fumar- und Maleinsäure, weiter die Zuckerarten, sowie Zuckersäure und Schleimsäure, Salicylsäure und Oxybenzoesäure. Als besonders merkwürdige Beispiele der Isomerie betrachtete man die zwischen den einfach zusammengesetzten Verbindungen Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, sowie die zwischen Diäthylglycol und Acetal, welchen beiden die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ zukommt. In bezug auf diese Erscheinungen war auf dem Wege der herrschenden Anschauungen „kein Ruhepunkt erreicht, von dem aus man weiter in die noch völlig geheimen Verhältnisse der Isomerien vordringen kann" (Geuther).

Die erste eingehendere Behandlung des Isomerieproblems findet man in Kekulés Lehrbuch (1859). „Man bezeichnet", sagt er, „im allgemeinen alle diejenigen Körper als isomer, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen." Kekulé unterschied zwischen Polymerie, Metamerie und Isomerie im engeren Sinne. Die polymeren Verbindungen haben gleiche empirische Zusammensetzung, aber verschiedene Molekulargröße. Von solchen Verbindungen waren bekannt: die Olefine, verschiedene Cyanderivate (z. B. Cyansäure und Cyanursäure, Cyanamid und Melamin), Aldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd, Bittermandelöl und Benzoin u. a. Metamer nennt er „diejenigen bei gleicher Molekulargröße isomeren Körper, bei welchen man sich von der Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome eine gewisse Rechenschaft wenigstens zu geben imstande ist, die also bei gleicher empirischer Molekularformel durch

verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden können". Zu dieser Kategorie gehört die Isomerie zwischen den Äthern unter sich und mit den Alkoholen, zwischen Estern und Säuren, zwischen den Aminen, den Aldehyden und Ketonen usw. Auch die Isomerie zwischen Methylsalicylsäure und Anissäure zählt Kekulé hierher:



„obgleich", sagt er, „in diesem Falle die Isomerie weit weniger erklärt ist, wie in den vorhergehenden". In diesen wie in mehreren anderen Fällen findet die Metamerie durch die verschiedenen Radikale, welche die Verbindungen enthalten, ihre Erklärung.

Während man sich in allen diesen Fällen eine gewisse Vorstellung von der Ursache der Isomerie bilden kann, existiert, sagt er, eine verhältnismäßig große Anzahl von Isomerien, „für welche der jetzige Stand unserer Kenntnisse keine oder wenigstens keine nur einigermaßen genügende Erklärung zu geben imstande ist".

„Dies liegt in vielen Fällen daran, daß man die eine oder beide isomeren Substanzen noch nicht hinlänglich studiert hat, um ihr chemisches Verhalten durch eine rationelle Formel ausdrücken zu können. In anderen Fällen dagegen beobachtet man verschiedene Eigenschaften bei Körpern, welchen man dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nach gleiche rationelle Formeln beizulegen sich genötigt sieht. Diese letzteren Fälle bezeichnet man bisweilen als isomer im engeren Sinne." Zu diesen zählt er die schon angeführten Isomeriebeispiele: Fumar- und Maleinsäure, Zucker- und Schleimsäure, Salicylsäure und Oxybenzoesäure, Äthylen- und Äthylidenchlorid, Acetal und Diäthylglykol u. a.

„Es ist einleuchtend", sagt Kekulé, „daß alle Fälle von jetzt noch unerklärter Isomerie sich später, bei genauerer Erforschung der betreffenden Substanzen, entweder der Polymerie oder der Metamerie werden unterordnen lassen, d. h. daß die Ursache der Verschiedenheit entweder auf verschiedene Molekulargröße oder auf Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome innerhalb der Moleküle beruhen muß."

Schließlich bemerkt er noch, daß es auch Verbindungen gibt, die bei wesentlicher Übereinstimmung in chemischen Eigenschaften, besonders in den physikalischen Eigenschaften, Verschiedenheiten zeigen, und zählt zu diesen die Weinsäuren, Äpfelsäuren, Camphersäuren usw.

Die „Isomerie im engeren Sinne" war also für Kekulé nur ein Sammelbegriff für die noch nicht genügend erforschten Isomeriefälle. Die Ursache der Verschiedenheit mußte, insofern die Verbindungen nicht polymer waren, in der verschiedenen relativen Stellung der Atome, also in Metamerie, liegen.

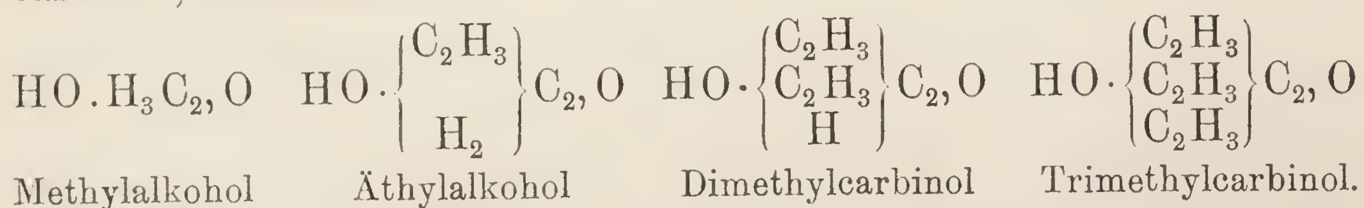
Mit dieser Meinung übereinstimmend, verstand man meistens unter Metamerie einen Unterschied zwischen zwei gleich zusammengesetzten Körpern, deren Ursache leicht zu ermitteln war. Häufig wurden jedoch die Worte „metamer" und „isomer" als gleichbedeutend benutzt. Heintz sprach von absoluter Isomerie im Gegensatz zu Metamerie. Bei den absolut isomeren Körpern ist „nicht nur dieselbe Anzahl von Atomen derselben Elemente, sondern auch dieselbe Anzahl derselben Radikale enthalten. Sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Lagerung der Atome und namentlich der Radikale und sind also allein verschieden durch ihre chemische Struktur". Außer den gewöhnlichen Fällen von Metamerie gibt es nach Butlerow noch eine andere, „sozusagen feinere Art von Isomerie, wo zwei Moleküle, ungeachtet, daß die Verteilung der chemischen Wirkung der Atome in beiden in einem gewissen Grade dieselbe ist, doch nur isomer, nicht identisch sind". Als Beispiel führte er Glykokoll und Glykolamid an. Beide enthalten zwei Kohlenstoffatome aneinander gebunden, und diese Kohlenstoffgruppe $\left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right.$ ist in beiden Fällen mit H_2, O'', HO' und NH_2' vereinigt. Dennoch sind diese Substanzen verschieden. „Solch eine Isomerie läßt sich durch den Einfluß, welchen die Atome auf den chemischen Charakter anderer in demselben Moleküle sich befindenden Atome ausüben, erklären."

Eine schärfere Trennung und Formulierung der Begriffe Metamerie und Isomerie („wirkliche Isomerie") wurde von Markownikoff gemacht (1865). Metamer sind nach ihm Moleküle, „welche der Quantität des Kohlenstoffs nach verschiedene oder mit ungleichen Äquivalenten verbundene Kohlenstoffkerne einschließen" (Essigsäure und ameisensaures Methyl, essigsaures Methyl und ameisensaures Äthyl usw.). Als isomer definierte er die empirisch gleich zusammengesetzten Moleküle, „deren Kohlenstoffkern oder einzelne Kohlenstoffkerne dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten und mit derselben Anzahl Äquivalente anderer Elemente vereinigt sind, wo diese letzteren aber gegen die einzelnen Kohlenstoffatome eines jeden Kohlenstoffkernes verschieden verteilt sind" (Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid,

die isomeren Alkohole usw.). Diese Bedeutung der Begriffe Metamerie und Isomerie schloß sich der Butlerowschen Anschauung an, und sie wurde meistens akzeptiert. In seiner oben erwähnten, wenig beachteten Schrift hatte Loschmidt schon 1861 diese Trennung zwischen Metamerie und Isomerie im engeren Sinne gemacht. Die letztgenannte war nach ihm auf „verschiedene Anordnung derselben Aufsatzelemente auf gleichem Kerne oder verschiedene Anordnung der Kohlenstoffatome des Kernes bei gleichbleibender Stellenzahl" begründet.

Die Erforschung der Isomerie fiel also mit der Erforschung der chemischen Konstitution zusammen und trat im Anfang der 60er Jahre in den Vordergrund. Eines der Hauptziele sowohl der Strukturchemie als auch der von Kolbe vertretenen Richtung wurde, einerseits vorhandene Isomeriefälle zu erklären, andererseits Prognosen für noch unbekannte aufzustellen. Der erste Erfolg auf diesem Gebiete fiel Kolbe zu.

In einem anderen Zusammenhang haben wir mitgeteilt, daß Kolbe die organischen Verbindungen aus Kohlensäure (Kohlendioxyd) durch sukzessive Substitution von deren Sauerstoffatomen (O = 8) mit Wasserstoff oder Radikalen herleitete. Methylalkohol war also durch Ersatz von drei Sauerstoffatomen in Kohlensäure mit Wasserstoff gebildet und aus diesem Alkohol (Carbinol) entstanden, die übrigen durch den Ersatz des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffradikalen. Gewöhnlicher Alkohol war folglich Methylcarbinol. Kolbe setzte voraus, daß nicht nur ein Wasserstoffatom im Methylalkohol, sondern zwei und drei von diesen durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt werden könnten, wobei neue Arten von Alkoholen, beispielsweise Dimethyl- und Trimethylcarbinol, resultierten:



Die zwei letztgenannten würden dieselbe Zusammensetzung wie Propylalkohol (Äthylcarbinol) und Butylalkohol (Propylcarbinol) haben, aber mit ihnen isomer, nicht identisch sein. Kolbe hat nicht nur die Existenz dieser Verbindungen vorhergesagt, sondern er hat auch ihre wichtigsten chemischen Eigenschaften vorausbestimmt, vor allem hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation. Dimethylcarbinol konnte dabei keinen Aldehyd, sondern nur Aceton geben. Wir haben schon erwähnt, wie diese

Voraussage in Erfüllung ging. Friedel[1]) erhielt bei Behandlung von Aceton mit naszierendem Wasserstoff eine mit Propylalkohol isomere Verbindung, Isopropylalkohol. „Als mir diese Notiz zu Gesicht kam“, sagt Kolbe, „war mir augenblicklich klar, daß Friedel in jener Verbindung das erste Glied der Klasse alkoholartiger Körper entdeckt habe, deren Existenz ich nicht nur mehrere Jahre zuvor prognostiziert, sondern zu deren Gewinnung ich auch schon den Weg bezeichnet hatte, welchen Friedel hernach mit Erfolg betreten hat, und aus deren Zusammensetzung ich schloß, daß sie bei der Oxydation nicht einen Aldehyd und eine Säure, sondern ein Aceton geben.“ Er forderte Friedel auf, einen Oxydationsversuch anzustellen. Dieser tat es und erhielt Aceton. Er bemerkt aber, es habe der theoretischen Ideen Kolbes nicht bedurft, um dieses Resultat vorauszusehen, „weil eine Verbindung, welche aus der anderen durch Aufnahme von Wasserstoff entstanden ist, wieder in diese sich verwandeln muß, wenn ihr der assimilierte Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzogen wird, wenn nicht im Momente der Aufnahme des Wasserstoffs die Gruppierung der Atome eine totale Änderung erfährt“. Übrigens spricht er die Meinung aus, „daß der neue Alkohol sich von den wirklichen Alkoholen nur durch die Eigenschaften seines Aldehyds unterscheidet, denn das Aceton ist nichts anderes als der Aldehyd dieses Alkohols“. „Also“, sagt Kolbe, „liefert der neue Alkohol gleich den wirklichen Alkoholen ein Aldehyd, nur ist dieser Aldehyd kein Aldehyd, sondern Aceton.“ In der Argumentierung Friedels sieht Kolbe einen Beweis für die Oberflächlichkeit der typentheoretischen Auffassung, welche „zur Erkennung des inneren physiologischen Zusammenhanges der Erscheinungen nicht den Schlüssel bietet.“

Kurz nachher (1863) wurde auch der erste Repräsentant der dritten von Kolbe prognostizierten Klasse von Alkoholen, der tertiären Alkohole, von Butlerow gewonnen[2]). Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl erhielt er einen Pseudobutylalkohol, der offenbar der trimethylierte Methylalkohol war. Die Synthese öffnete den Weg für die Darstellung anderer ähnlicher Alkohole und es ließ sich „die Existenz einer außerordentlich großen Menge isomerer Alkohole vermuten“.

Durch den Erfolg wurde Kolbe veranlaßt, seine Prognose über Isomeriefälle auch auf andere Verbindungen, zunächst auf

[1]) Compt. rend. **45**, 52.
[2]) Zeitschr. f. Chem. **7**, 385.

die fetten Säuren, auszudehnen[1]). Wie die Alkohole sich aus Methylalkohol herleiten lassen, können die fetten Säuren als Ameisensäure betrachtet werden, in welcher Wasserstoff durch Methyl, Äthyl, Propyl usw. ersetzt ist. Da es nun zwei Propyle gibt, äthyliertes Methyl und dimethyliertes Methyl, so lassen sich auch zwei Propylameisensäuren, d. h. zwei Buttersäuren, voraussehen:



$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.HO \quad \text{und} \quad C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.HO.$$

Buttersäure Isobuttersäure.

In dieser Art zusammengesetzte Säuren waren wissentlich nicht bekannt. Kolbe wies aber auch hier den Weg, um die Isobuttersäure zu erhalten, nämlich den Isopropylalkohol nach bekannten Methoden in das Cyanid zu verwandeln und dieses zu verseifen. Noch im selben Jahre (1864) stellte Erlenmeyer und kurz nachher auch Markownikow diese Säure dar. Später erwies sie sich als identisch mit der schon damals bekannten, von Redtenbacher aus Johannisbrod isolierten Säure, die für gewöhnliche Buttersäure gehalten worden war.

Die Bestätigung der Richtigkeit dieser Prognosen wurde natürlich mit großem Interesse aufgenommen. Es zeigte sich also, daß die Ursache der Isomerie in der verschiedenen Konstitution der Verbindungen bestand und daß man, um sie zu erforschen, auf rechtem Wege war. Wenn Kolbe darin einen besonderen Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung von der inneren Zusammensetzung der organischen Verbindungen sah, so kann man ihm das nicht verdenken. Die Anhänger der Atomverkettungslehre oder der Strukturchemie hatten sich anfangs überhaupt von solchen Voraussagungen ferngehalten, abgesehen natürlich von den Betrachtungen über die metameren Verbindungen, deren Zusammensetzungsverschiedenheit offen lag. Kolbe stellte sich in der Tat die Aufgabe einfacher, weil er mit Radikalen operierte. Die von ihm vorausgesagten isomeren Verbindungen können, wenn man seiner Betrachtungsweise folgt, als metamer angesehen werden, d. h. sie enthalten eine verschiedene Anzahl ungleich großer Radikale, z. B. Äthylcarbinol (Propylalkohol) und Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol). Den Strukturchemikern dagegen war es notwendig, daran festzuhalten, was man nicht a priori wissen konnte,

[1]) Zeitschr. f. Chem. 7, 30.

nämlich an den Umständen oder Verschiedenheiten in der Atombindungsweise, welche in dem Molekül überhaupt Isomerie verursachen konnten. Diese Frage war während einiger Jahre der Gegenstand lebhafter Erörterungen, an denen vor allen Butlerow, Erlenmeyer, Kekulé und Wurtz teilnahmen.

Daß man bei der Erklärung der eigentlichen Isomerie zu den Atomen selbst und ihrem Zusammenhang miteinander gehen muß, war den Anhängern von Kekulés Lehren klar. Aber die Versuche in dieser Hinsicht bewegten sich anfangs auf recht unsicherem Boden, wie es unter anderem aus einer der ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete hervorgeht, nämlich aus der Untersuchung Kekulés[1]) über die Isomerie zwischen Fumar- und Maleinsäure und zwischen den Brenzcitronensäuren (Citra-, Ita- und Mesakonsäure). Die Wahl des Untersuchungsgegenstandes war, wie wir sehen, keine günstige. Daß hier aber eine Beziehung vorläge, welche außerhalb des Rahmens der eigentlich chemischen Isomerie fiel, konnte man natürlich damals nicht wissen. Kekulé fand, daß die erstgenannten Säuren sich aus Bernsteinsäure durch ein Minus von zwei Wasserstoffatomen herleiten, und daß sie bei der Hydrierung in dieselbe Bernsteinsäure, bei der Einwirkung von Brom aber in zwei verschiedene Brombernsteinsäuren übergehen. Dasselbe Verhalten herrscht zwischen den drei Brenzcitronensäuren und der Brenzweinsäure. Die Zusammensetzung der Bernsteinsäure ist $C_2H_4(CO)_2(OH)_2$, und die der Brenzweinsäure $C_3H_6(CO)_2(OH)_2$. „Da nun“, folgert Kekulé, „in der Bernsteinsäure zwei Paare an den Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind, so sieht man die Möglichkeit der Existenz zweier wasserstoffärmeren Säuren ein, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffpaare fehlt. Für die Brenzweinsäure versteht man ebenso die Existenz von drei isomeren Wasserstoffsäuren, je nachdem das eine oder andere der drei Paare von Wasserstoffatomen, die in der normalen Säure direkt an Kohlenstoff gebunden sind, nicht vorhanden ist.“ An der Stelle des Moleküls, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, nimmt Kekulé „eine Lücke“ an. Darauf beruht die Eigenschaft dieser Säuren, sich mit Wasserstoff und Brom additionell zu vereinigen. Wenn Wasserstoff eintritt, „sieht man keinerlei Grund für die Existenz verschiedener Modifikationen der so erhaltenen normalen Substanz ein“. Man findet aber gleich leicht, daß bei der Bernsteinsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, S. 111 (1862).

zwei bromhaltige Säuren existieren müssen, „je nachdem sich das Brom an der einen oder anderen Stelle befindet“.

Obgleich Kekulé für die Gruppe C_2H_4 (Äthylen) in der Bernsteinsäure die symmetrische Zusammensetzung $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ annahm, so denkt er sich doch eine Verschiedenheit zwischen den beiden Wasserstoffpaaren als möglich, und also auch eine Verschiedenheit zwischen den Gruppen C_2H_2 in der Fumar- und Maleinsäure $\left(\left\{\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right.\text{ und }\left\{\begin{matrix}C\\CH_2\end{matrix}\right.\right)$. Butlerow hat bald gegen diese Betrachtungen opponiert. Wenn man einmal das symmetrische Äthylen in der Bernsteinsäure annimmt, und dazu ist man gezwungen, so „liegt, seiner Meinung nach, keine chemische Ursache vor, daß das entstehende ungesättigte Molekül, wie Kekulé meint, verschieden sein sollte, wenn das eine oder das andere der Kohlenstoffatome seine zwei Wasserstoffatome verliert“. Vielmehr müßte man dann die Verschiedenheit so erklären, daß der abgeschiedene Wasserstoff in einem Falle einem, im anderen beiden Kohlenstoffatomen angehört. So bekommt man zwei isomere Gruppen C_2H_2 (Acetylene), nämlich $\left\{\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$. In ähnlicher Weise erklärte Kolbe, der für das Äthylen (auch in der Bernsteinsäure) die Formel $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ (modifiziert) annahm, die Isomerie dieser ungesättigten Säuren.

Ein anderer Umstand, welcher eine gewisse Unsicherheit in bezug auf das Isomerieproblem veranlaßte, war die nicht entschiedene Frage, ob alle vier Valenzen des Kohlenstoffatoms unter sich gleich wären oder nicht. Wir haben schon früher diese Frage berührt und bemerkt, daß vor allem Erlenmeyer die Ansicht von einer Verschiedenheit zwischen den einzelnen Valenzeinheiten verteidigte. Zugunsten dieser Auffassung sprach der Umstand, daß man immer noch Veranlassung hatte, eine gewisse Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen anzunehmen, welche als freie Alkyle und als Hydrüre der Alkyle bezeichnet wurden, z. B. zwischen Methyl (Dimethyl, $CH_3.CH_3$) und Äthylwasserstoff ($C_2H_5.H$). In Kekulés Lehrbuch wurde jener unter den Methyl-, dieser unter den Äthylverbindungen behandelt. Auch die Existenz zweier verschiedener Verbindungen $CH_3.Cl$ wurde zu dieser Zeit noch angenommen.

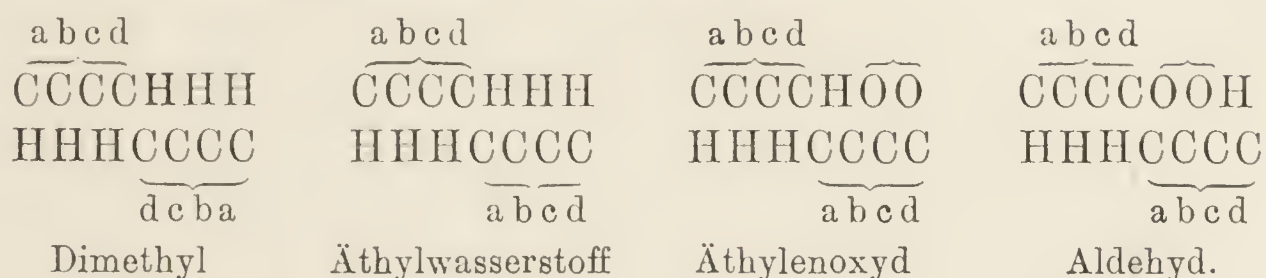
Als Wurtz einige dieser Kohlenwasserstoffe untersuchte (1863) und fand, daß die vorhandenen Verschiedenheiten nur

geringfügig waren, bezweifelte er, daß hier eine wirkliche Isomerie vorlag, und äußerte: „Es kann sein, daß die beiden Hydrüre isomer sind, aber diese Isomerie wäre rein physikalisch; denn man kann sich schwer eine chemische, auf verschiedener Lagerung der Atome im Inneren des Moleküls beruhende Isomerie denken, weil es sich um zwei gesättigte Verbindungen handelt, in welchen alle freien Affinitäten des Kohlenstoffs durch Wasserstoff gesättigt sind.“ Nach ihm wäre also von vornherein anzunehmen, daß die Hydrüre der Alkyle und die freien Alkoholradikale identisch seien, und es schien ihm wahrscheinlich, daß überhaupt die Kohlenwasserstoffe C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12} usw. nicht in isomeren Formen vorkommen können. Er hielt also an der Gleichheit der Kohlenstoffvalenzen fest, aber der Gedanke, daß die Kohlenstoffatome selbst in verschiedener Weise aneinander gebunden sein könnten, war ihm fremd. Dies war auch offenbar bei Erlenmeyer[1]) der Fall. Als er die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit der Isomerie bei diesen Kohlenwasserstoffen behauptete, wollte er nämlich deren Ursache in der ungleichen Anziehungsintensität der verschiedenen Äquivalente des Kohlenstoffatoms suchen. Bei dieser Annahme „lassen sich verschiedene Isomerien bei den quantitativ gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen von vornherein als möglich voraussetzen“. „Wenn wir“, sagt er, „die vier Äquivalente eines Atoms mit den Buchstaben a, b, c, d bezeichnen, so können bei zwei Atomen Kohlenstoff verschiedene Fälle eintreten: a kann sich mit a, oder mit b, oder mit c, oder mit d vereinigen; im ersten Falle bleibt zweimal b, c, d zur Wirkung, im zweiten Falle bleibt einmal a, c, d und einmal b, c, d übrig usw. Je mehr Kohlenstoffatome zusammentreten, um so mehr Verschiedenheiten sind dann denkbar. Es wären sodann mehrere Reihen von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_nH_{2n+2} möglich, sobald n größer als 1 ist.“

Diese Gedanken hat Erlenmeyer (1864) in einer besonderen Abhandlung „Hypothesen über chemische Isomerie und chemische Konstitution“ ausführlich entwickelt. Er spricht hier den Satz aus, daß „die Verschiedenheit in der Verwandtschaftsstärke und die davon abhängige verschiedene Funktion sich nicht auf die Atome beschränkt, sondern sie erstreckt sich bis auf die Äquivalente“. Diese Verschiedenheit ist eine Bedingung der verschiedenen physikalischen und

[1]) Zeitschr. f. Chem. 6, 422 (1863).

chemischen Eigenschaften. Erlenmeyer dachte sich, daß die Isomerie zwischen Methyl und Äthylhydrür, sowie zwischen Äthylenoxyd und Aldehyd durch folgende Formeln (in denen die Kohlenstoffäquivalente durch C, die Sauerstoffäquivalente durch O bezeichnet sind) ausgedrückt werden kann:



Es ist recht auffallend, daß, während Erlenmeyer eine so subtile Ursache der Isomerie, wie die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten annahm, er nicht geneigt war, in der verschiedenen Verteilung der Wasserstoffatome auf die Kohlenstoffatome eine Ursache zur Ungleichheit der Eigenschaften anzunehmen. Er sah somit keinen Grund ein, eine Verschiedenheit zwischen Äthylen, $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, und Äthyliden, $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, vorauszusetzen.

Es muß hier bemerkt werden, daß auch Kolbe geneigt war, eine Verschiedenheit der „Angriffspunkte der Affinität" als möglich anzusehen, obgleich er diesen Umstand bei seinen Isomerieprognosen nicht in Betracht zog. Er sagt in bezug auf die große Anzahl der möglicherweise existierenden Isomerien bei Alkoholen, Säuren usw.: „Sie erhebt sich vollends zu einer schwindelnden Höhe, wenn, wie es scheinen will, die drei Wasserstoffatome des Methyls unter sich nicht gleichwertig sind." Er fügt aber hinzu: „Wenn wirklich Isomerien dieser letzteren Art existieren, so werden die Unterschiede solcher isomeren Alkohole und mehr noch der Aldehyde und Säuren so gering sein, daß dem Mikroskop und Spektroskop an Empfindlichkeit vergleichbare neue chemische Hilfsmittel erst noch entdeckt werden müssen, um diese Verschiedenheiten wahrzunehmen."

Auch Butlerow war anfangs, gerade wegen der behaupteten Isomerie bei den genannten Kohlenwasserstoffen, geneigt, eine Verschiedenheit der Affinitätseinheiten eines Kohlenstoffatoms anzunehmen, weil sie kaum anders zu erklären war, und er hat derartige Ansichten schon vor Erlenmeyer ausgesprochen. Er nahm zwei Verwandtschaftsarten bei Kohlenstoff an, primäre und sekundäre. Im Methyl (CH_3–) wäre eine sekundäre, im Cyan (–CN) eine primäre Verwandtschaftseinheit frei. Demnach wäre

im Methylcyanid (CH_3–CN) eine primär-sekundäre Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden, und folglich auch in der daraus entstehenden Essigsäure und im Äthylalkohol und den übrigen Äthylverbindungen. In dem Dimethyl dagegen, welches aus Jodmethyl entsteht, wären die Kohlenstoffatome durch zwei sekundäre Valenzen aneinander gebunden und so die Isomerie zwischen Äthylhydrür und dem freien Methyl verständlich. Crum-Brown zeigte indessen, daß diese Betrachtungen nicht haltbar sind, denn nach dieser Auffassung müßte in dem Dicyan (NC–CN) und folglich auch in der Oxalsäure die Kohlenstoffbindung doppelt primär sein. Die Oxalsäure kann aber auch in Beziehung zu Glykolsäure und Essigsäure gebracht werden, welche der Äthylreihe angehören. Um der Frage näher zu kommen, nahm Butlerow[1]) eine Untersuchung über „die einfachsten organischen Verbindungen" vor, speziell über die Synthese solcher mit zwei Atomen Kohlenstoff aus Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, ohne jedoch bestimmte diesbezügliche Schlußfolgerungen ziehen zu können.

Er kam im Gegenteil durch seine Betrachtungen zu der Meinung, daß die von dem angeführten Umstande eventuell abhängende Isomerie viel zu wenig bekannt war, um Schlüsse über den Einfluß dieser Verschiedenheit auf die Isomerie überhaupt machen zu können. Es ist seiner Ansicht nach ratsam, bei den Spekulationen über Konstitution „von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten, sowie von einigen anderen noch problematischen Einflüssen fürs erste vollständig abzusehen". Auch ohne diese wenigstens zurzeit nicht nötige Annahme ist „die Zahl der theoretisch möglichen Isomerien wirklich größer, als man eigentlich wünschen möchte". Als Grund für die Isomeriebetrachtungen stellte er folgenden Satz auf: „Zwei empirisch gleich zusammengesetzte Moleküle müssen identisch sein, sobald in denselben die chemische Beziehung jedes einzelnen elementaren Atoms zu anderen Elementen (nicht zu den bestimmten Elementaratomen) dieselbe ist."

Diese Auffassung Butlerows über die Erklärung des Isomerieproblems wurde allgemein angenommen. Immerhin herrschte eine gewisse Unklarheit und Unsicherheit über die Bedingungen für die Isomerieerscheinungen. Wurtz z. B. gab der Isomerie zwischen Amylalkohol und dem sogenannten Amylenhydrat (tert.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 6, 484, 500 (1863).

Amylalkohol) Ausdruck in folgenden Formeln: $C_5H_{11}.OH$ und $C_5H_{10}.H(OH)$, womit er sagen wollte, daß das Amylenhydrat ein leicht abspaltbares Wasserstoffatom enthält, das anders gebunden ist als die übrigen. Carius äußerte (1864) über die Isomerie zwischen Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid, daß sie wahrscheinlich auf einem Naherücken der Atome beruhe, indem er „die Ursache der Verschiedenheit als in einer chemisch-physikalischen Isomerie, in einer verschiedenen physikalischen Aggregation einzelner Atome, z. B. von Cl_2 zu C_2H_4, begründet denke". Ein solches Isomerieverhältnis, welches in einem verschiedenen spezifischen Volumen bei den Verbindungen zum Ausdruck kommt, schien ihm auch zwischen Aldehyd und Äthylenoxyd, zwischen den freien Alkoholradikalen und ihren Hydrüren, sowie zwischen Amylchlorid und chlorwasserstoffsaurem Amylen (tert. Amylchlorid) zu walten.

Die Hypothese von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs als Ursache der Isomerie verlor an Bedeutung, nachdem ihre vornehmste Stütze, die Isomerie zwischen den freien Alkylen und den Alkylhydrüren, nicht weiter aufrecht gehalten werden konnte. Schorlemmer[1]) konstatierte nämlich (1864), daß Dimethyl und Äthylwasserstoff mit Chlor dasselbe Äthylchlorid geben und folglich identisch sein müssen. Zur selben Zeit hatte Schöyen gefunden, daß Diäthyl durch Chlor in Butylchlorid verwandelt wird. Durch diese Erkenntnis war auch ein Hindernis für eine konsequente Anwendung der strukturchemischen Anschauungsweise weggeräumt. „Es ist nicht zu viel gesagt, wenn man die Arbeit Schorlemmers als einen Wendepunkt in der Entwickelung der Anschauungen bezeichnet. Vor ihr wäre es nicht möglich gewesen, unsere graphischen Formeln durchzuführen oder die bald folgenden Vorschläge Hofmanns[2]) zu einer rationellen Nomenklatur anzunehmen, unter der wir heute als Äthan kennen, was früher bald als Methyl, bald als Äthylwasserstoff bezeichnet wurde[3])."

Um nicht auf diese Frage zurückkommen zu müssen, kann in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß spätere Untersuchungen die Gleichwertigkeit der Valenzen des Kohlenstoffs in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 76; **132**, 234, 238.

[2]) A. W. Hofmann brachte im Jahre 1865 die Nomenklatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Kohlenwasserstoffradikale (Endsilben –an, –en, –in usw.), die noch wesentlich befolgt wird, in Vorschlag.

[3]) A. Spiegel, Nekrolog über C. Schorlemmer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, III, 1116).

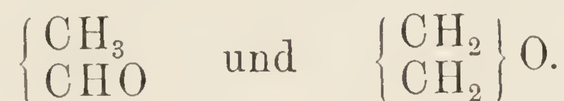
jeder Hinsicht bestätigt haben. Popow wies (1868) die Gleichwertigkeit der beiden freien Valenzen in CO nach, indem er Ketone, R.CO.R′, auf verschiedene Weise darstellte und die Identität der entstandenen Produkte feststellte. Noch später, in den 80er Jahren, hat Geuther hauptsächlich an den Estern der Ameisensäure gezeigt, daß erstens die beiden Kohlenoxydaffinitäten untereinander, weiter die beiden Kohlensäurevalenzen unter sich und endlich auch die Kohlenoxyd- und Kohlensäureaffinitäten untereinander gleichwertig sind. Schließlich hat Henry (1886) einen Beweis für die Gleichwertigkeit aller vier Valenzen des Kohlenstoffs im Methan erbracht.

Butlerow hatte mit größerer Klarheit als irgend einer vor ihm die Begriffe Konstitution oder Struktur als gleichbedeutend mit der relativen Anordnung der Atome im Molekül und ihrer Beziehung zueinander und Abhängigkeit voneinander erfaßt. Wie schon oben hervorgehoben wurde, hat er sich dahin ausgesprochen, daß diejenigen Verbindungen identisch sein müßten, in deren Molekülen die Beziehung jedes einzelnen Atoms zu anderen Elementen dieselbe ist [1]). In einem Kohlenstoffkomplex $\left\{\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right.$ sind die beiden Atome gleichwertig, und es bleibt sich gleich, wenn das eine oder das andere von ihnen in gewisser Beziehung zu anderen Elementen steht. „Bezeichnet man“, sagt er, „das eine Kohlenstoffatom mit C^a und das andere mit C^b, so hat man keinen Grund, zu erwarten, daß die Verbindungen $\left\{\begin{matrix} C^aHCl_2 \\ C^bH_3 \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} C^aH_3 \\ C^bHCl_2 \end{matrix}\right.$, oder $\left\{\begin{matrix} C^aHO \\ C^bH_3 \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} C^aH_3 \\ C^bHO \end{matrix}\right.$ usw. isomer und nicht identisch sind. Wir haben keinen Grund, die Kohlenstoffatome eines Moleküls voneinander zu unterscheiden, solange ihre chemische Beziehung zu anderen Elementen nicht verschieden ist. Im Gegenteil, die sich im Molekül befindenden Atome eines Elementes können und müssen voneinander unterschieden werden, sobald ihre chemische Beziehung zu anderen Elementen desselben Moleküls verschieden ist.“ Man muß also erwarten, daß die Verbindungen mit den Formeln $\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix}\right.$ verschieden sind, und ebenso stellen die Formeln $\left\{\begin{matrix} CH_2, NH_2 \\ CO, HO \end{matrix}\right.$ (Glykokoll) und $\left\{\begin{matrix} CH_2, OH \\ CO, NH_2 \end{matrix}\right.$ (Glykolamid) zwei verschiedene Sub-

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 6, 500.

stanzen vor, weil die einzelnen Atome desselben Elementes in beiden Molekülen nicht gleichwertig sind. „Zwei für sich identische gleichwertige Kohlenstoffatome werden also durch die Verschiedenheit des Einflusses anderer, in demselben Molekül enthaltenen Atome ungleichwertig.“ Die beiden letztgenannten Körper enthalten Glykolyl $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right.$ an OH und NH_2 gebunden; in einem Falle aber ist der Wasserrest mit dem oxydierten und der Ammoniakrest mit dem hydrogenisierten Kohlenstoff verknüpft, im anderen Falle umgekehrt, was die Eigenschaften beeinflussen und also Isomerie hervorrufen muß, wie dies aus den Tatsachen auch hervorgeht. So läßt sich auch nach ihm die Isomerie zwischen Aldehyd und Äthylenoxyd, welche Carius als eine chemisch-physikalische ansah, leicht erklären:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O.$$

Butlerow vermutet, daß auch solche Atome, welche miteinander noch weniger direkt in Verbindung stehen, doch einen Einfluß auf den chemischen Charakter ausüben können, und daß es nicht ganz gleichgültig sei, ob z. B. in der Propionsäure Wasserstoff des einen oder des anderen Kohlenstoffatoms durch Brom ersetzt wird. Man würde in dieser Weise zwei isomere Brompropionsäuren haben:

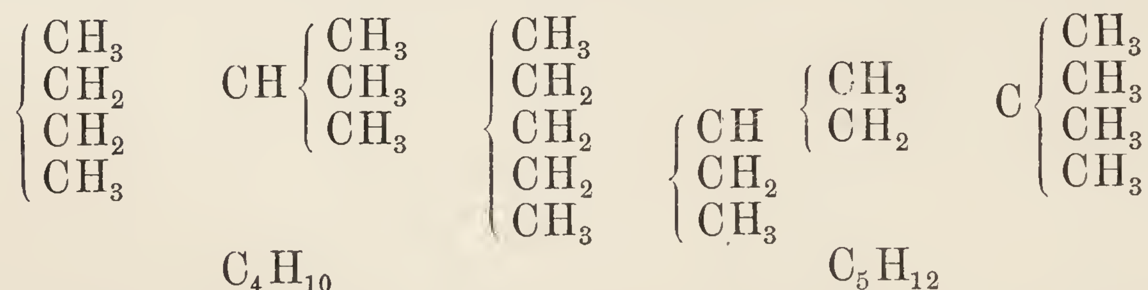


$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHBr\\CO,OH\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2\\CO,\ OH\end{matrix}\right.$$

In gleicher Weise berechnet er sechs verschiedene Bibrombuttersäuren (normale) usw. „Ich will nicht behaupten“, schließt er, „daß alle hier ausgesprochenen Schlüsse richtig sind, erlaube mir aber zu denken, daß das Prinzip der chemischen Struktur bei konsequenter Durchführung durchaus zu solchen oder ähnlichen Betrachtungen führt, daß andererseits die Notwendigkeit der Anwendung dieses Prinzips mit allen seinen Folgerungen unbedingt aus den allgemein angenommenen Begriffen über die Atomigkeit der Elemente und das chemische Molekül entspringt“.

Die Auffassung, die Prinzipien und Schlußfolgerungen Butlerows waren, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, ganz richtig. In einer Hinsicht war er jedoch noch nicht zur Klarheit gekommen: ob die gegenseitige Bindungsweise der Kohlenstoffatome oder, wie er sich ausdrückte, „die verschiedene Verteilung des Wasserstoffs auf die Kohlenstoffatome“, ohne Kombination mit

anderen Elementen, Verschiedenheit in den Eigenschaften bedingen könne. Er war anfangs geneigt, anzunehmen, daß dieser Umstand nicht zur Isomerie Veranlassung gäbe, wenn nicht eine ungesättigte Verbindung vorliege, wo die ungesättigten Affinitätseinheiten sich an demselben Kohlenstoffatom oder an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden und somit die Verteilung der Wasserstoffatome eine verschiedene sei. Er schloß sich Wurtz' Auffassung an, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe in chemisch isomeren Formen nicht auftreten können. Die Entdeckung des tertiären Butylalkohols führte ihn aber offenbar zur Einsicht davon, daß, wie es zwei Butylalkohole gibt, von welchen der eine als Propylcarbinol, der andere als Trimethylcarbinol (nach Kolbe) betrachtet werden kann, zwei Kohlenwasserstoffe, C_4H_{10}, möglich sein müßten, der eine Propylsumpfgas, der andere Trimethylsumpfgas. Er äußert sich auch kurz [1]) darauf nach der Richtung hin, daß bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen Isomerie nur bei C_2H_6 und C_3H_8 ausgeschlossen sei, „weil keine Verschiedenheit in der Verteilung der Wasserstoffatome denkbar wäre", daß sie aber beim vierten Gliede, C_4H_{10}, hervortrete. Für diese wären zwei, für C_5H_{12} drei Fälle verschiedener Struktur möglich:



Butlerow bemerkt, daß man am leichtesten zur Auffindung der theoretisch möglichen Grenzkohlenwasserstoffe gelangt, wenn man einen jeden derselben durch Austausch des Wasserstoffs eines nächst niedrigeren Homologen gegen Methyl entstanden denkt. Dies ist aber nur ein „Kunstgriff", wie die Substitutionsherleitung (von Kolbe befolgt) überhaupt. Sie kann irreführen, wenn man nicht „die durch die Formeln versinnbildlichte chemische Struktur streng im Auge behält".

Diese Betrachtungen erweitert er dann in konsequenter und systematischer Weise auf die höheren Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte. Seine diesbezügliche Abhandlung trägt auch den allgemeinen Titel: „Über die systematische Anwendung des Prinzips der Atomigkeit zur Prognose von Isomerie- und Metameriefällen." Er bemerkt am Schlusse dieser Abhandlung,

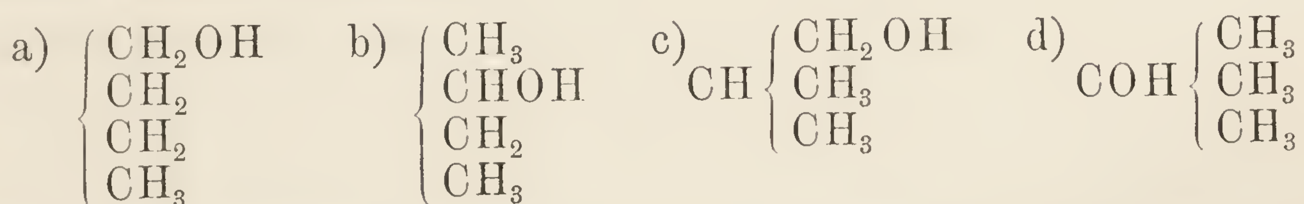
---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 7, 513 (1864).

daß die systematische Ableitung aller theoretischen Formeln in einer bestimmten Gruppe von Körpern, nach den Prinzipien der Atomigkeit und der chemischen Struktur, zu einer rein schematischen Aufgabe werden kann. Welche aber von den so hergeleiteten möglichen Verbindungen wirklich existieren, ist eine andere Frage, deren Beantwortung eine der wichtigsten Aufgaben der Jetztzeit ist. „Diese Frage aber selbst macht nur einen Teil einer anderen weiteren Frage aus, nämlich: Warum diese Moleküle existenzfähig sind, jene aber nicht? Das Vergleichen der theoretisch möglichen Moleküle mit wirklich existierenden, verbunden mit dem sorgfältigen Studium anderer chemischer und physikalischer Verhältnisse der Körper in statu quo und während der chemischen Vorgänge, muß die Erledigung dieser letzteren Frage ermöglichen, und dieses ist, meiner Ansicht nach, einer der Hauptschritte, welche die Wissenschaft in der nächsten Zukunft zu machen hat."

Durch die Butlerowschen Betrachtungen wurde ein festerer und klarerer Grund zur Herleitung und Beurteilung der chemischen Isomerie gelegt. Die Richtigkeit derselben wurde in den nächst folgenden Jahren durch zahlreiche Spezialuntersuchungen bestätigt.

Nach Butlerow konnte man die Existenz vier verschiedener Butylalkohole voraussehen:



a) $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ b) $\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ c) $CH\begin{cases} CH_2OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ d) $COH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$

Er bezeichnete sie als normalen, sekundären, primären und tertiären Butylalkohol. Der zuerst bekannte Butylalkohol war von Wurtz 1852 in den Fuselölen entdeckt worden. Er gab bei der Oxydation eine Säure, die mit der gewöhnlichen Buttersäure als identisch betrachtet wurde. Es fiel jedoch auf, daß sein Siedepunkt sehr niedrig lag (109°) und nur 12° höher als der der Propionsäure, während Kopp gefunden hatte, daß der Siedepunkt in der Reihe der Alkohole von Glied zu Glied mit etwa 19° steigt. Erlenmeyer und Markownikow fanden, daß die bei der Oxydation dieses Alkohols erhaltene Säure mit der synthetisch gewonnenen Isobuttersäure identisch ist. Der Alkohol mußte also dieser Säure entsprechen und nach Formel c) zusammengesetzt sein. Der normale Butylalkohol a) wurde von Lieben und Rossi (1871) durch Reduktion der normalen Buttersäure (Butylaldehyd) gewonnen. Aus Erythrit erhielt de Luynes (1863) durch Behandlung mit Jodwasserstoff ein Butyljodid, das in einen Alkohol

übergeführt wurde, welcher bei der Oxydation ein Keton (Äthylmethylketon) lieferte und somit der sekundäre Alkohol nach Formel b) sein mußte. Der vierte, der tertiäre Alkohol, war, wie oben schon erwähnt, im Jahre 1863 von Butlerow synthetisch erhalten worden. Butlerow sah weiter ein, daß diesen vier Alkoholen nur zwei Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure) und zwei gesättigte Kohlenwasserstoffe entsprechen können. Der normale Kohlenwasserstoff war der früher bekannte Butylwasserstoff oder Diäthyl; den zweiten erhielt Butlerow aus dem durch Wasserabspaltung aus tertiärem Butylalkohol gewonnenen Isobutylen.

In ähnlicher Weise bestätigten sich bei den Amylalkoholen, $C_5H_{11}OH$, den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, C_5H_{12}, und den Säuren, Valeriansäuren usw., die auf strukturchemischer Grundlage ruhenden Voraussetzungen für die Isomerie. Es waren z. B. vier Valeriansäuren, $C_4H_9.CO_2H$, möglich. Erlenmeyer und Hell stellten (1871) die Konstitution der damals bekannten drei Säuren fest (norm. Valeriansäure, Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure). Die vierte Säure, Trimethylessigsäure, wurde im folgenden Jahre von Butlerow synthetisch aus tertiärem Butyljodid gewonnen.

Die Unterscheidung zwischen Ortsisomerie und Kernisomerie rührt von Wislicenus[1]) her (1873). Die erstgenannte umfaßt alle diejenigen Fälle, wo die Verschiedenheit ihre Ursache in der Anlagerung gleichartiger Elemente oder Radikale an verschiedenen Orten gleichartig konstituierter Kohlenstoffkerne hat (z. B. Propyl- und Isopropylalkohol). Bei der Kernisomerie ist die Struktur der Kohlenstoffkerne selbst verschieden (z. B. norm. Butylalkohol und Isobutylalkohol).

Die strukturchemische Betrachtungsweise zeigte sich in jeder Hinsicht verwendbar für die Klarlegung der Konstitution organischer Verbindungen. Deren Erforschen wurde nun eine Aufgabe weit präziseren Inhaltes als früher. Man hatte größere Möglichkeit, die Konstitution auf eine befriedigende Weise graphisch auszudrücken, als wenn man sich mit der rationellen Zusammensetzung im Sinne der Typentheorie begnügte oder, wie Kolbe, mit Radikalen operierte. Die hierbei befolgten Methoden waren aber prinzipiell dieselben, deren sich Kolbe bediente, nämlich Spaltungsreaktionen (Abbau), synthetischer Aufbau und Ein-

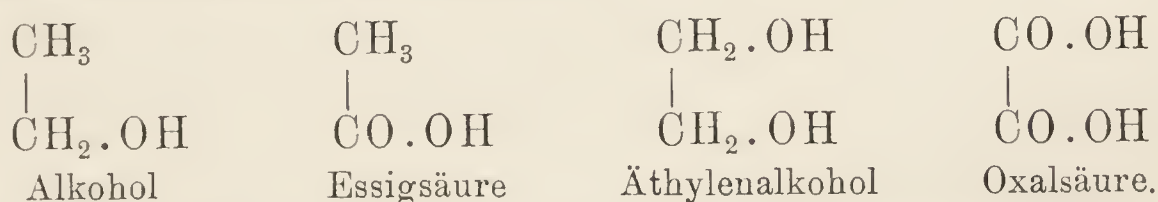
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 345.

wirkung verschiedener Agenzien, welche die chemische Natur des Körpers und seine Beziehungen zu anderen Verbindungen klarlegten. Nachdem die Prinzipien einmal klar waren, gestaltete sich die Aufgabe recht einfach bei den weniger kompliziert zusammengesetzten, schon früher eingehend untersuchten Verbindungen, Alkoholen, Säuren usw., und fiel, wie schon erwähnt worden, anfangs mit dem Erforschen der Isomerieverhältnisse bei diesen Verbindungen zusammen.

Einer der ersten Gewinne der Strukturchemie war die schließliche Klarlegung der Konstitution bei den Verbindungen, die in genetischer Beziehung zu den von Wurtz entdeckten zweiwertigen Alkoholen standen, nämlich Glykolsäure, Milchsäure, Glykokoll usw., und für deren innere Zusammensetzung schon die Typentheorie eine gewisse, wenn auch unvollständige Erklärung hatte geben können.

Die Konstitution des Alkohols in strukturchemischem Sinne ergab sich ohne weiteres, so auch die der Essigsäure, über deren Beziehung zu Alkohol keine Unklarheit herrschte und welche außerdem synthetisch als Methylcarbonsäure dargestellt war. Der Äthylenalkohol ging bei der Oxydation in Oxalsäure über, welche offenbar in derselben Relation zu jenem zweiwertigen Alkohol stand, wie Essigsäure zu Alkohol:



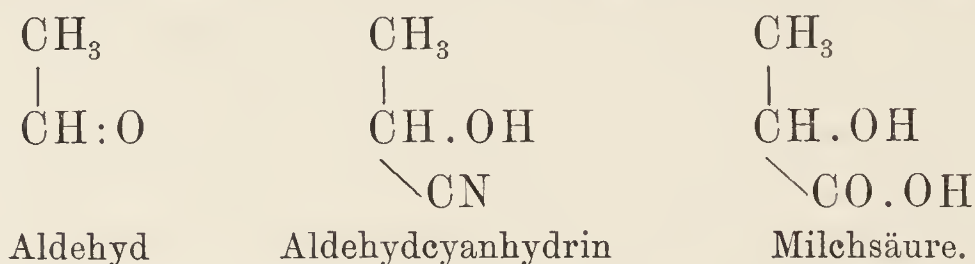
Alkohol Essigsäure Äthylenalkohol Oxalsäure.

Als Zwischenprodukt bei der Oxydation entsteht Glykolsäure (Wurtz, 1857), welche, wie Kekulé (1858) fand, auch aus Chloressigsäure entsteht, wenn ihr Kaliumsalz mit Wasser erhitzt wird. Hieraus ergab sich für diese Säure die Formel: $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

Andererseits hatten Perkin und Duppa (1858) durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure das Glykokoll synthetisch gewonnen. Dieses geht durch Behandlung mit salpetriger Säure in Glykolsäure über. Das Glykokoll mußte also die Amidoessigsäure, $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, sein.

Die Milchsäure war eingehend untersucht worden. Nach ihrem chemischen Verhalten erwies sie sich der Glykolsäure analog. Wurtz hatte sie durch Oxydation aus Propylenalkohol gewonnen,

und Kolbe hatte sie durch Phosphorchlorid in Chlorpropionsäure übergeführt. Andererseits wurde sie aus der Chlor- und der Brompropionsäure dargestellt (Ulrich, 1859; Friedel, 1861). Sie war also eine Oxypropionsäure, $C_2H_4(OH).CO_2H$. Nach der Strukturtheorie konnte sie nach einer der beiden Formeln: $CH_3.CH(OH).CO_2H$ bzw. $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$ zusammengesetzt sein. Entscheidend für die Frage war ihre Synthese aus Aldehyd bei Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure (Wislicenus, 1863). Weil in dem Aldehyd der Sauerstoff nur an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, so müssen auch in der Milchsäure das Hydroxyl und das Carboxyl an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein:



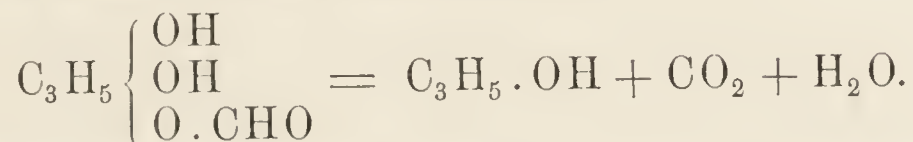
Aldehyd Aldehydcyanhydrin Milchsäure.

Sie war also eine Äthyliden-, nicht eine Äthylenverbindung oder nach einer späteren Nomenklatur α-Oxypropionsäure. Die isomere Äthylenmilchsäure (β-Oxypropionsäure) wurde von Wislicenus (1863), wenn auch in unreinem Zustande, aus Äthylenchlorhydrin mit Kaliumcyanid und Verseifen des Cyanhydrins erhalten. Die reine Säure (Hydrakrylsäure) stellte Beilstein aus β-Jodpropionsäure dar. Daß außerdem noch eine dritte Form der Milchsäure existierte (die optisch-aktive Paramilchsäure), konnte strukturchemisch nicht erklärt werden.

Durch die Feststellung der Konstitution der Glykolsäure und Milchsäure wurde ein Rätsel gelöst, welches mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser Säuren verbunden war und weitläufige Diskussionen veranlaßt hatte, nämlich dies, daß sie einbasisch sind, obgleich sie zwei reaktionsfähige Hydroxylgruppen enthalten. Wie aus dem chemischen Verhalten der Säuren ersichtlich war, bestand eine Verschiedenheit zwischen den beiden Hydroxylen, die sich aber durch die Typentheorie nicht erklären ließ. Durch die Strukturformeln wurden die verschiedenen Funktionen der Hydroxyle klargestellt: das eine ist wie in den Säuren, das andere wie in den Alkoholen gebunden. Hierdurch wurde der Nachweis geführt, daß einer Substanz eine doppelte Funktion zukommen könne, indem die Eigenschaften sich dann einfach addieren. Das war eine sehr wichtige Erkenntnis.

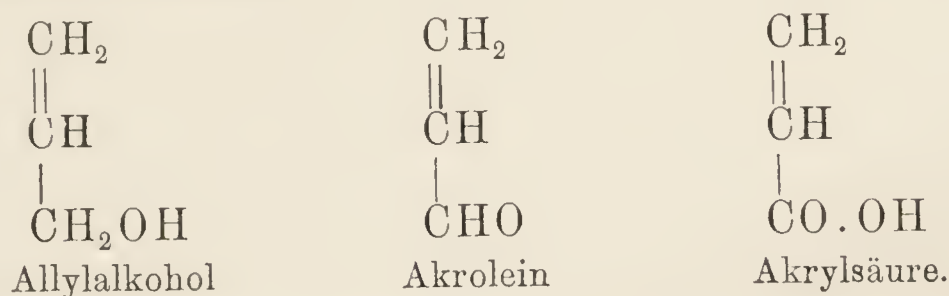
Durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin hatten Berthelot und de Luca (1854) ein Jodid, C_3H_5J, (Jodpropylen)

erhalten. Wie Zinin zeigte, enthielt es dasselbe Radikal wie Senföl und Knoblauchöl, das sogenannte Allyl, war also Allyljodid. Cahours und Hofmann führten (1857) das Jodid in den Alkohol, $C_3H_5.OH$, Allylalkohol, über. Tollens, der diesen Alkohol eingehend untersuchte, fand eine direktere Darstellungsweise desselben aus Glycerin, nämlich durch Erhitzen mit Oxalsäure, wobei zunächst das Monoformin des Glycerins gebildet wird. Die Zersetzung des letzteren wurde von Tollens und Henninger ganz richtig interpretiert (1870):



$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.CHO\end{cases} = C_3H_5.OH + CO_2 + H_2O.$$

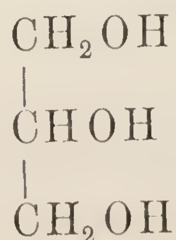
Der Allylalkohol, wie auch die anderen Allylverbindungen, verhielten sich als ungesättigte Verbindungen. Es gelang Tollens, den Alkohol durch Wasserstoffaufnahme in primären Propylalkohol zu überführen. Andererseits entstand derselbe auch aus Akrolein (Linnemann), welches Aldehydeigenschaften besitzt und bei der Oxydation in Akrylsäure übergeht. Aus allen diesen Tatsachen zog Tollens (1871) den Schluß, daß Allylalkohol ein primärer Alkohol sei, und daß er, das Akrolein und die Akrylsäure folgende Strukturformeln besitzen:



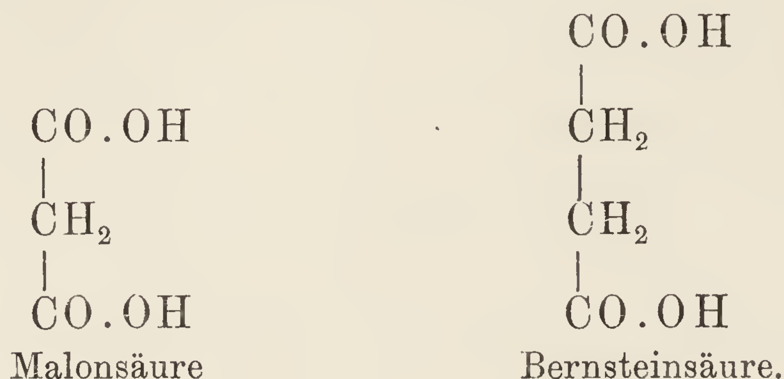
Allylalkohol Akrolein Akrylsäure.

Die zwei Jahre später erfolgte Gewinnung der Akrylsäure aus β-Jodpropionsäure durch Jodwasserstoffabspaltung (Wislicenus) bestätigte die angeführte Formel derselben und brachte sie in nahe Beziehung zur Propionsäure und zu den Milchsäuren.

Aus der Konstitution des Allylalkohols konnte man den Schluß ziehen, daß im Glycerin die drei Hydroxylgruppen von drei verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden seien. Die Synthese des Glycerins aus dem Propenyltrichlorid (aus Propylen gewonnen) (Friedel und Silva, 1872) bestätigte für dasselbe die angenommene Konstitution:



Die Konstitution der Malonsäure ergab sich aus ihrer Bildung aus Cyanessigsäure (Kolbe und Müller, 1864), die der Bernsteinsäure aus ihrer Synthese aus Äthylen unter Vermittelung des Äthylenbromids und Äthylencyanids (Maxwell Simpson, 1861):



Malonsäure Bernsteinsäure.

Aus den Beziehungen der Äpfelsäure, der Asparaginsäure, der Fumar- und Maleinsäuren und den Weinsäuren zueinander und zu Bernsteinsäure ließ sich auch ihre chemische Konstitution ohne größere Schwierigkeiten ableiten, wobei allerdings gewisse Isomerieerscheinungen (zwischen Fumar- und Maleinsäure, sowie zwischen den verschiedenen Weinsäuren) vorläufig unerklärt blieben.

Somit war schon im Anfang der siebziger Jahre die Konstitution im Sinne der Strukturchemie richtig ermittelt worden für eine große Anzahl der wichtigsten Repräsentanten verschiedener Gruppen der Verbindungen der Fettreihe oder, wie sie nach einem Vorschlage von A. W. Hofmann genannt wurden, der aliphatischen Verbindungen (αλειφαρ, Fett), welche alle offenen Kohlenstoffketten enthielten. Die meisten übrigen hierher gehörigen Substanzen konnten in mehr oder weniger direkte Beziehungen zu diesen gebracht werden, und die strukturchemische Anschauungsweise hatte das ganze Gebiet durchdrungen. Auch für die komplizierter zusammengesetzten aliphatischen Verbindungen gelang allmählich die Ermittelung der Konstitution. So wurde die der Citronensäure durch ihre Synthese aus Dichlorhydrin endgültig festgestellt (Grimaux und Adam, 1881). Für die einfachen Zuckerarten und die ihnen nahestehenden mehrwertigen Alkohole hatte schon Fittig im Jahre 1871 eine Konstitutionsauffassung auszusprechen gewagt, die später auch wesentlich experimentell bestätigt wurde, namentlich durch die bedeutungsvollen Untersuchungen von Kiliani in den Jahren 1885 bis 1887.

Im Zeichen der Strukturchemie ging nun die Entwickelung ruhig fort. Auch die anfangs Zweifelnden und Unschlüssigen haben sich die neue Anschauungsweise allmählich zu eigen ge-

macht. Für die Auffassung und Stellung vieler Chemiker Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre ist folgende Äußerung Gorup-Besanez (1873) charakteristisch: „Trotz der ernsthaften Bedenken, welchen die Theorie der chemischen Struktur begegnen muß, hat gleichwohl das Betreten dieses Weges die Wissenschaft sehr gefördert; er hat uns mit einer überraschenden Anzahl von Isomerien bekannt gemacht. Wir ahnen, daß, wenn die Theorie auch nicht die volle Wahrheit ist, ihr ein richtiger Gedanke zugrunde liegt“ [1]).

Der einzige bedeutendere, auf dem organisch-chemischen Gebiete selbst experimentell tätige Gegner dieser Richtung war Kolbe, der nicht aufhörte — wenn auch ohne Erfolg — gegen die Strukturchemie zu kämpfen, in der, seiner Meinung nach, „das Streber- und Gründertum üppig fortwucherte“, das mit Dumas in der Chemie angehoben hatte. Das Organ der von Kolbe vertretenen Richtung war das von ihm herausgegebene „Journal für praktische Chemie“, wo die meisten seiner Artikel gegen die moderne Chemie und die modernen Chemiker erschienen, unter diesen: „Über die Strukturformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“, „Moden der modernen Chemie“ (1871), „Meine Beteiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie“ (1881) und andere. Es hat keinen Zweck, auf diese Angriffe hier näher einzugehen. Die Macht der Tatsachen zwang wohl Kolbe, in vielen Stücken seine Ansichten zu verändern, im großen und ganzen blieb er aber seinen früher gefaßten Meinungen treu. Die „Theorie der Atomverkettung“ erkannte er nie an. Sie war ihm nur eine „korrumpierte Vorstellung“, den Ideen entlehnt, die er zuerst über die Konstitution der fetten Säuren, der Alkohole, Aldehyde usw. aus der Hypothese der gepaarten Radikale „entwickelt hatte und welche später von den Chemikern stillschweigend adoptiert wurden“.

„Fast allein“, äußerte er im Jahre 1871, „bekämpfte ich die Lehre von der Bindung der Atome in dem Sinne, wie sie sich in den Strukturformeln ausspricht, und ich hege die feste Überzeugung, daß, wie heute fast niemand mehr von Typen und Typentheorie als überwundenem Standpunkt spricht, man in wenigen Jahren allgemein auch einsehen gelernt haben wird, daß bei Untersuchung der chemischen Konstitution der organischen Verbindungen mehr zu leisten ist, als hübsche Strukturformeln zu bilden.“ Kolbe konnte sich nicht darein finden, daß die Aufgabe der

---

[1]) Lehrb. d. organ. Chemie, S. 36.

Konstitutionsermittelung, welche ja früher eine überaus schwierige war, durch die Erkenntnis der Wertigkeit der Elemente und speziell der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die darauf gegründete Atomverkettungslehre aprioristische Begrenzungen erhalten hatte, die sie außerordentlich erleichterten. Er erachtete es „als ein bedenkliches und verdächtiges Zeichen für eine Lehre, wenn dieselbe schwierige Fragen so leicht beantwortete, daß ganz junge unerfahrene Chemiker darüber mitreden und aburteilen können“. Das, was Berzelius als höchstes Ziel der Wissenschaft betrachtete, sei jetzt „ein Spiel für chemische Kinder“ geworden. Statt einer „anatomisch-physiologischen“ Untersuchung der Stoffe im Sinne von Berzelius, Liebig, Bunsen u. a. und statt den Inhalt mit „geistigem Auge zu fassen“, wurde die Konstitutionserforschung von „formalen, grob sinnlichen Anschauungen“, wie sie Gerhardt und Kekulé eingeführt hatten, beherrscht. Die Strukturchemie wurde von Kolbe mit Vorliebe als die „papierne Chemie“ bezeichnet, indem „ihre Jünger, auf dem Papier Zeichen und Bilder malend, damit von der Lagerung der Atome im Molekül Einsicht zu gewinnen vermeinen“.

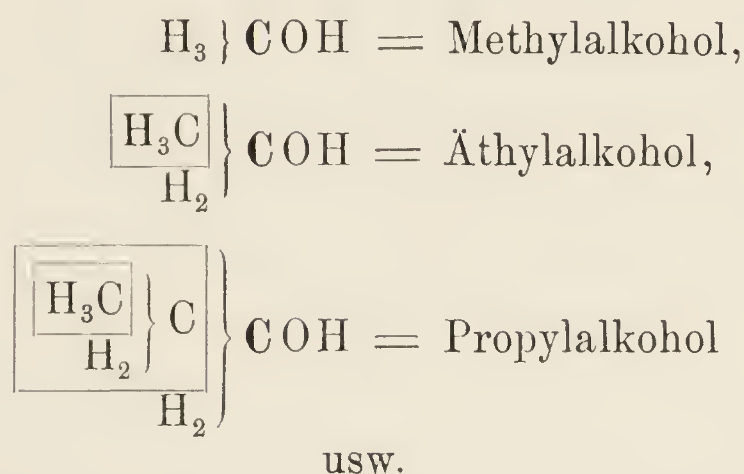
Kolbes Angriffe gegen die moderne Richtung erinnern stark an die, welche Berzelius dreißig Jahre früher gegen die unitarische Anschauung richtete. Nur waren jene persönlich noch bitterer als diese. Kolbe verstand oder wollte die neuen Vorstellungen nicht verstehen und deswegen wurde seine harte Kritik ganz einseitig und fast wirkungslos, wenn sie auch in einiger Hinsicht und in einzelnen Fällen, bei denen es sich um eine schematische Leichtfertigkeit bei Konstitutionsfragen handelte, zutreffend war.

Um ein Bild von Kolbes origineller Auffassungsweise von der Konstitution der organischen Verbindungen in späteren Jahren zu geben, wollen wir folgende Äußerung anführen [1]): „Nach meiner Auffassung gleicht die Konstitution einer chemischen Verbindung derjenigen eines gut organisierten konstitutionellen Staates mit einem Oberhaupt und mehreren ihm näher oder entfernter stehenden untergeordneten Gliedern, welche so organisiert sind, daß darin an Stelle des einzelnen Individuums eine aus verschiedenen Individuen bestehende Gruppe von gleichem Range fungieren kann.“ Er entwickelt dann, wie, z. B. im Äthylalkohol, das eine Kohlenstoffatom im Range über dem anderen steht, dasjenige

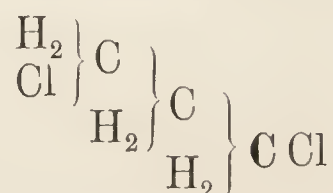
---

[1]) Journ. prakt. Chemie [2] 3, 127 (1871).

nämlich, welches auch in Methylalkohol vorkommt und dem das OH unterstellt ist. Das andere Kohlenstoffatom (in der CH_3-Gruppe) hat eine ganz andere und untergeordnete Bedeutung. Die homologen Alkohole entstehen durch „Einschachtelungen" von Methyl an Stelle von Wasserstoff, und die neu hinzutretenden Kohlenstoffatome haben eine noch untergeordnetere Stellung. Der chemische Charakter der Verbindung wird dadurch wenig alteriert. das erste dominierende Kohlenstoffatom bleibt aber unentbehrlich. Symbolisch drückt er die homologen Alkohole durch folgende Formeln aus, „in denen der Rang der einzelnen Größen durch die Umrahmung, wie auch durch verschiedene Größe der Schrift bezeichnet ist."



Diese Auffassungsweise — von einer intramolekularen Bureaukratie — führte aber zu Konsequenzen, die mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht im Einklang standen. Nach derselben müßten, wie Kolbe selbst hervorhebt, in einer Verbindung $C_3H_6Cl_2$, in der das eine Chloratom von dem dominierenden, das andere von dem entfernteren untergeordneten Kohlenstoffatom abhängig ist, deren rationelle Zusammensetzung er durch die Formel



ausdrückte, die beiden Chloratome eine ganz verschiedene Bedeutung haben. „Wenn nun jenes gechlorte Propylchlorid auch noch nicht dargestellt ist, so kann man doch", sagt Kolbe, „mit Gewißheit behaupten, daß dasselbe beim Erhitzen mit Kalilauge nur ein Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen wird, und daß das andere unangegriffen bleibt, daß mithin ein gechlorter Propylalkohol resultiert." Bekanntlich hat sich Kolbe in dieser Voraussage gänzlich geirrt. In dem Trimethylenchlorid, welches die im Vergleich mit der Kolbeschen Auffassung als demokratisch zu

bezeichnende Atomverkettungstheorie mit der Formel $ClCH_2 . CH_2 . CH_2Cl$ bezeichnet, hat sich keine Verschiedenheit zwischen den beiden Chloratomen nachweisen lassen. Es ist kein Rangunterschied vorhanden.

Die Opposition gegen die Strukturchemie in der stark negierenden Form, wie sie Kolbe vertrat, hörte mit seinem Tode (1884) auf.

Ein Versuch, die Berzeliusschen Lehren mit der aus der Typentheorie entwickelten strukturchemischen Betrachtungsweise zu vereinen und somit eine Basis des Verständnisses und der Versöhnung zwischen den streitenden Lagern zu schaffen, wurde von dem Landsmann Berzelius', Blomstrand, in seiner „Chemie der Jetztzeit“ (1869) gemacht. Er wollte nachweisen, wie die neueren Theorien nur eine konsequente, durch die Macht der Tatsachen mit Notwendigkeit hervorgerufene Entwickelung der Atomlehre von Berzelius seien[1]). Der einzige Mangel dieser Lehre war, daß sie den Sättigungsbegriff nicht erkannt hatte. Gerade dieser, die Wertigkeit der Atome, war für die neuere Chemie ein Hauptfundament geworden, während für die qualitativen Begriffe, für die chemische Natur der Atome, die chemischen Gegensätze, auf welche Berzelius das Hauptgewicht gelegt hatte, nur wenig Raum gelassen wurde. Die Gerhardtsche Theorie, aus der die herrschenden Ansichten sich entwickelt hatten, war nach Blomstrand „nur eine besondere Entwickelungsphase der Atomtheorie von Berzelius, der elektrochemischen Anschauungsweise entkleidet und äußerlich in neue fremdartige Formen gekleidet“. Jede von den gegnerischen Ansichten enthielt einen wahren Kern. In den Verkettungsformeln von Kekulé sah er nur eine Entwickelung der Paarungsformeln von Berzelius. „Ich mußte“, äußerte er, „zu der Überzeugung gelangen, daß die beiden Seiten der Eigenschaften der Elementaratome gegenseitig voneinander abhängen, und zwar so vollständig, daß sie, streng genommen, ganz in eins zusammenfallen, ich mußte in dem Gesetze der Sättigung und dem Gesetze des Gegensatzes nur besondere Äußerungen der einen Verbindungskraft suchen.“ Er setzte den elektrochemischen Gegensatz als „eine qualitative Erscheinung“ in den Atomen selbst ein. Die Entwickelungen Blomstrands wurden in dieser ersten so überaus erfolgreichen Periode der

---

[1]) Siehe Nekrolog über C. W. Blomstrand von P. Klason (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 3227 (1897).

Strukturchemie wenig beachtet und übten keinen direkten Einfluß auf die Gestaltung derselben aus. Wie aber später, bei der Weiterentwickelung der Anschauungen, anerkannt worden ist, enthielten sie vieles, was sich als richtig und brauchbar erwiesen hat. Auch die von Blomstrand mit Recht betonte Einseitigkeit in der strukturchemischen Betrachtungsweise, die der qualitativen Seite der Natur der Elemente oder Elementaratome nur wenig Berücksichtigung schenkte, wurde allmählich durch den Zwang der Tatsachen korrigiert.

Auch einer der hervorragendsten Chemiker Frankreichs, Berthelot, der sich besonders um die organische Synthese verdient gemacht hat und später in physikalischer Richtung auf dem Gebiete der organischen Chemie tätig war, stand sein Leben lang der strukturchemischen Anschauungsweise kühl gegenüber, obgleich er keine direkte Opposition gegen dieselbe machte. Er ging seine eigenen Wege und stand überhaupt den von anderen Forschern ausgehenden Gedanken und Theorien meist fremd und ablehnend gegenüber. Schon früh hat er sich gegen die Annahme von Radikalen, als „êtres imaginaires", ausgesprochen — durch dieselben sei eine gewisse Scholastik in die Wissenschaft gekommen —, und an der großen Bewegung, welche die Gerhardtschen Anschauungen und die Kekulésche Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms hervorriefen, nahm er keinen Anteil. Er wendete meist Bruttoformeln an oder eine Ausdrucksweise, die er als Bildungsformeln (équations génératrices) bezeichnete, z. B. für Benzoesäureäthylester: $C_2H_6O + C_7H_6O_2 - H_2O$. Auf die Bildungsweisen der Körper legte er großen Wert und nahm auf Grund verschiedener Entstehungsweisen desselben Körpers Isomerien an, die tatsächlich nicht existieren. Seine diesbezüglichen Ansichten waren ohne Bedeutung und Einfluß auf die organische Chemie[1]).

[1]) Siehe Nekrolog über M. Berthelot von C. Graebe (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 4805 (1908).

XIV.

Kekulés Benzoltheorie. Entwickelung der Theorie der aromatischen Verbindungen 1865—1890.

„In dem Vorhandenen schuf die Theorie Ordnung, in das Zukünftige warf sie Licht.“

„Wenn wir die Strukturchemie mit einem Haus vergleichen, so war die Benzoltheorie der Schlußstein desselben.“ Baeyer.

Es wurde schon erwähnt, daß Kekulé bei der Veröffentlichung seiner Gedanken über die Prinzipien der Atomverkettung darauf aufmerksam machte, daß es eine große Anzahl organischer Verbindungen gebe, bei denen man die „einfachste“ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome nicht annehmen könne, sondern bei welchen eine „dichtere“ Verkettung der Kohlenstoffatome stattfinden müsse. Zu diesen zählte er das Benzol und seine Abkömmlinge, welche schon damals als aromatische Verbindungen bezeichnet und als eine besondere Körpergruppe von den „Fettkörpern“ abgeschieden wurden.

Schon am Ende der fünfziger Jahre war eine ziemlich große Anzahl dieser Körper bekannt, teils Produkte des Pflanzenlebens, teils rein künstlich gewonnene. Zu diesen gehören Anilin, Phenol, Benzoesäure, Salicylsäure, Anthranilsäure u. a., aus denen zahlreiche Derivate dargestellt waren. Sie bildeten die „tropischen Regionen“ der organischen Chemie. Alle diese Verbindungen, welche sechs oder sieben Kohlenstoffatome ($C = 12$) im Molekül enthielten, waren in chemische Beziehung zueinander und zum Benzol gebracht worden. In den meisten dieser Körper wurde das den Alkylen entsprechende, aber kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Radikal Phenyl, C_6H_5, angenommen.

Aus dem Steinkohlenteer waren auch andere Kohlenwasserstoffe als Benzol, nämlich Toluol, C_7H_8, Xylol, C_8H_{10}, und Cumol, C_9H_{12}, abgeschieden worden. Diese Kohlenwasserstoffe standen offenbar im Homologieverhältnis zueinander. Das Toluol ließ sich

in Nitrotoluol überführen und dieses wieder zu Toluidin reduzieren, Verbindungen, die dem Nitrobenzol und dem Anilin vollkommen entsprachen. Von besonderer Wichtigkeit für die Theorie der aromatischen Verbindungen war die Synthese dieser Kohlenwasserstoffe, zunächst die des Toluols, durch Fittig und Tollens[1]) (1864). Sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von Natrium auf ein Lösungsgemisch von Brombenzol und Methyljodid, also vermittelst der von Wurtz eingeführten Kohlenwasserstoffsynthese. Das Toluol war also Methylbenzol. In ähnlicher Weise wurde das Äthylbenzol gewonnen, welches sich, wider Erwarten, als nicht identisch mit dem Xylol erwies. Letzteres wurde aber im folgenden Jahre als Methyltoluol oder Dimethylbenzol dargestellt. Die Klarlegung dieser jetzt so einfach und natürlich erscheinenden Beziehungen brachte damals etwas ganz Neues. „Heute“, äußerte Fittig in späteren Jahren[2]), „wo die Ideen, die sich aus diesen Arbeiten entwickelten, in das Fleisch und Blut der Generation übergegangen sind, kann man sich nur schwer vorstellen, daß eine Fragestellung wie die, was ist das Toluol, in welcher Beziehung stehen die homologen Verbindungen zueinander? überhaupt noch nicht auf der Tagesordnung der damaligen Zeit war.“ Und aus folgender Schilderung Fittigs erhalten wir einen Einblick in die praktischen Schwierigkeiten, die zu dieser Zeit bei solchen „einfachen“ Untersuchungen noch zu überwinden waren. „Man vergißt heute“, sagt er, „daß, als ich 1862 meine Arbeiten über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe begann, kein Benzol zu kaufen war, und daß nach wiederholten Versuchen, aus dem käuflichen Steinkohlenteer mit den unvollkommenen Einrichtungen des Laboratoriums reines Benzol abzuscheiden, ich es vorzog, mir dasselbe aus der Benzoesäure zu bereiten. Das war ein kostbares Material, denn die dazu dienende Benzoesäure war aus der Hippursäure im Harn der pflanzenfressenden Tiere bereitet. — Nein, ganz so leicht, wie man es heute zu glauben geneigt ist, war es uns damals nicht gemacht.“

Die aromatischen Verbindungen bildeten also schon zu dieser Zeit eine umfassende Gruppe von wichtigen chemisch zusammengehörenden Verbindungen, die letzter Hand aus Benzol hergeleitet werden können. Übergänge zwischen den hierhergehörigen und den kohlenstoffärmeren Fettverbindungen waren nicht bekannt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 369; **131**, 303.

[2]) Siehe Nekrolog über R. Fittig von Fr. Fichter (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**, 1339).

Daß bei den aromatischen Stoffen ganz eigenartige innere Zusammensetzungsverhältnisse vorhanden sein müßten, schien unzweifelhaft. Es war Kekulé vorbehalten, auch hier Klarheit zu bringen. Im Jahre 1865 veröffentlichte er[1]) seine Theorie für die aromatischen Verbindungen oder die sogenannte Benzoltheorie. Schon einige Jahre früher hatte er, nach eigener Aussage[2]), auf rein intuitivem Wege, „als Traumgebilde", die Idee von der ringförmigen Verkettung der Kohlenstoffatome im Benzol konzipiert. Er führte die Idee aus, fand sie mit den Resultaten der vorliegenden experimentellen Untersuchungen im Einklang und auch von den neuen Versuchen, die er selbst ausführte, bestätigt. Er ließ die Früchte hängen, bis sie reif waren. „Die Benzoltheorie lag", erzählt er, „nahezu ein Jahr geschrieben in meinen Papieren, bis die schöne Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe von Fittig und Tollens mich zur Veröffentlichung veranlaßte."

Bei der Aufstellung seiner Theorie hat Kekulé zunächst den folgenden Tatsachen Rechnung getragen:

1. Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnismäßig reicher als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

2. Unter den aromatischen Verbindungen gibt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen.

3. Die einfachsten aromatischen Substanzen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

4. Alle Umwandlungsprodukte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtlich der Gruppe der „aromatischen Verbindungen" an. Bei tiefer eingreifenden Reaktionen wird zwar häufig ein Teil des Kohlenstoffs eliminiert, aber das Hauptprodukt enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff (Benzol, Chinon, Carbolsäure, Pikrinsäure usw.). Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Produkte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.

„Diese Tatsachen berechtigen", äußert Kekulé, „offenbar zu dem Schluß, daß in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kernes sind die Kohlenstoffatome gewissermaßen

---

[1]) Bull. soc. chim. 1865, S. 104; Ann. Chem. Pharm. **137**, 129; Lehrb. **2**, 493.

[2]) Kekulé-Feier 11. März 1890 (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 1305).

in engerer Verbindung oder in dichterer Aneinanderlagerung. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist.“

Man müßte sich also nach Kekulé zunächst von der atomistischen Konstitution dieses Kernes Rechenschaft geben. Während in gewöhnlichen Fällen bei den Fettkörpern die Kohlenstoffatome sich so aneinanderlagern, daß sich je eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen eine Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet, kann man die Hypothese aufstellen, daß bei den aromatischen Verbindungen die Bindung abwechselnd durch je eine und je zwei Verwandtschaftseinheiten erfolgt, und also durch die Periode

1/1, 2/2, 1/1, 2/2 usw.

ausgedrückt werden kann. Dieses Symmetriegesetz der Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome führt zur Erklärung der Konstitution der aromatischen Verbindungen oder wenigstens des Kernes, der allen diesen Substanzen gemeinsam ist. „Nimmt man nämlich an“, sagt Kekulé, „sechs Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, und macht man die weitere Annahme, daß die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schließen, untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden seien, so hat man eine geschlossene Kette (einen symmetrischen Ring), die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten

Fig. 2.

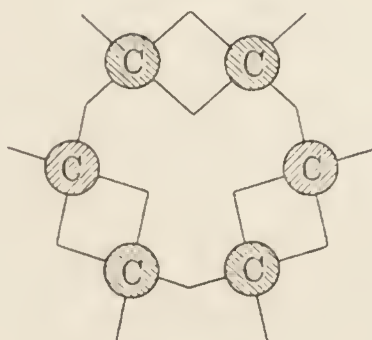
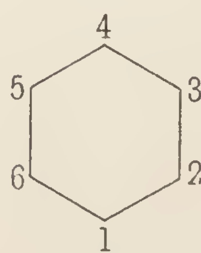


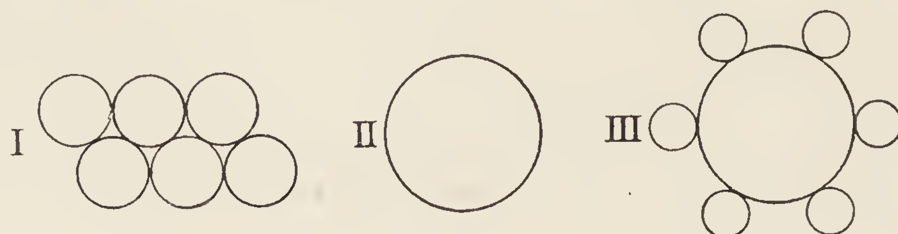
Fig. 3.



enthält. Von dieser geschlossenen Kette nun leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als aromatische Verbindungen bezeichnet.“ Die geschlossene Kette $C_6 A_6$ drückte Kekulé graphisch zunächst durch die Fig. 2 und ein Jahr später in seinem Lehrbuche durch die Fig. 3 aus.

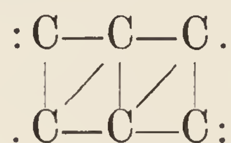
So weit waren die Ideen Kekulés nicht ganz neu. Einige Jahre früher hatte Loschmidt (s. S. 247) ausgesprochen, daß man in allen aromatischen Verbindungen einen gemeinsamen Kern C_6^{VI}, wie

er im Benzol vorkommt, annehmen muß. Die Zusammensetzung dieses Kernes wollte er durch „Schichtung“ der Kohlenstoffatome erklären und ihm ungefähr das Schema I beilegen. „Jedenfalls ist es“, sagt er, „nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr in suspenso halten,



als unsere Konstruktionen davon völlig unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} folgendes Symbol (Schema II) an und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre. Das Benzol C_6H_6 (Schema III) ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas, CH_4, in der Methylreihe.“

Übersetzt man das Symbol I in eine gewöhnliche Strukturformel, so erhält man folgenden Ausdruck für den Benzolkern:



Loschmidt hatte graphische Formeln für nicht weniger als 121 aromatische Verbindungen aufgestellt.

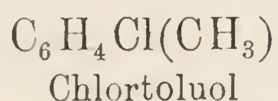
Wir kehren zu Kekulés Abhandlung zurück. Nachdem er seine Auffassung von dem Benzolkern auseinandergesetzt hat, geht er zur Diskussion von dessen Verbindungen über. Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kernes können durch sechs einatomige Elemente gesättigt werden, oder sie können sich, wenigstens zum Teil, durch je eine Affinität mehratomiger Elemente sättigen. Diese letzteren müssen dann andere Atome mit in die Verbindung einführen und so eine oder mehrere Seitenketten erzeugen, welche sich ihrerseits durch Anlagerung anderer Atome noch verlängern können. Eine Sättigung zweier oder mehrerer Verwandtschaftseinheiten durch ein zwei- oder mehrwertiges Element ist der Theorie nach nicht möglich. Wenn alle Verwandtschaftseinheiten des Kernes durch Wasserstoff gesättigt sind, so hat man das Benzol. In ihm kann der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden. „In diesen Substitutionsprodukten“, sagt er, „befindet sich das Halogen in sehr inniger Verbindung mit dem Kohlenstoff, es ist sozusagen

von Kohlenstoff umgeben. Dies erklärt die bemerkenswerte Beständigkeit dieser Verbindungen." Weiter bespricht er die Zusammensetzung der Oxybenzole (Phenole), auf deren Eigenart gegenüber den wahren Alkoholen er aufmerksam macht, die der Amidoverbindungen und der Homologen des Benzols. Die letzteren sind entweder Methylbenzole (Toluol, Xylol, Tri- und Tetramethylbenzol) oder durch Verlängerung der Seitenkette entstanden (Äthylbenzol, Propylbenzol). Durch Oxydation werden sie in Säuren verwandelt, die als Benzolcarbonsäuren betrachtet werden können. Je nach der Zahl der Seitenketten werden ein-, zwei- oder mehrbasische Säuren gebildet (Benzoesäure, Phtalsäure, Terephtalsäure usw.). Das Dimethylbenzol gibt somit Terephtalsäure, während das isomere Äthylbenzol zu Benzoesäure oxydiert wird:

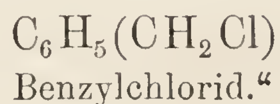


$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} \qquad C_6H_5.C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO_2H$$

In den Homologen des Benzols kann die Substitution entweder im Kern oder in der Seitenkette stattfinden. Dadurch können isomere und in ihrem Charakter verschiedene Verbindungen entstehen. „Man begreift also", sagt er, „die Existenz zweier Körper von der Zusammensetzung C_7H_7Cl. Der eine ist das Monochlortoluol; es ist beständig wie das Monochlorbenzol; die andere isomere Modifikation zeigt leicht doppelten Austausch, genau wie das Methylchlorid:



$C_6H_4Cl(CH_3)$
Chlortoluol

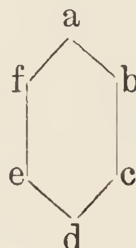


$C_6H_5(CH_2Cl)$
Benzylchlorid."

Es gibt aber noch andere Isomerien in der Benzolreihe, die in dieser Art nicht erklärt werden können. Um die Natur dieser Isomerie recht verstehen zu können, muß folgende Frage beantwortet werden: „Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung, ungleiche Rollen?" „Man versteht leicht", bemerkt Kekulé, „die große Tragweite dieser Frage. Wenn die sechs Wasserstoffatome des Benzols oder die von ihnen eingenommenen Plätze völlig gleichwertig sind, so kann die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modifikationen, die man für viele Substitutionsprodukte des Benzols beobachtet hat und noch beobachten wird, nur in der Verschiedenheit der relativen Stellung gesucht werden, welche die Elemente oder Seitenketten einnehmen, die den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols dagegen nicht gleichwertig, so finden

diese Isomerien zum Teil vielleicht ihre Erklärung in der Verschiedenheit der **absoluten** Stellung jener den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Seitenketten."

Kekulé diskutiert diese zwei Möglichkeiten, besonders mit Rücksicht auf die Zahl der möglichen isomeren Derivate bei der Substitution in Benzol und findet, daß ihre Zahl in dem einen und in dem anderen Falle eine ganz verschiedene ist. Aus dem völlig symmetrisch konstituiertem Benzol, welches schematisch durch ein Sechseck



ausgedrückt werden kann, läßt sich z. B. für die Bromsubstitutionsprodukte folgende Anzahl von Isomeren berechnen: Monobrombenzol eine, Dibrombenzol drei (ab, ac, ad), Tribrombenzol drei (abc, abd, ace), Tetrabrombenzol drei (abcd, abce, abde), Pentabrombenzol eine und Hexabrombenzol eine Modifikation. Sind die Substituenten unter sich verschieden, so vergrößert sich die Zahl bei den dreifach und höher substituierten Verbindungen. Wäre hingegen das Benzol nicht ganz symmetrisch gebaut, so könnte man annehmen, daß es zwei verschiedenartig gebundene Wasserstoffatome gibt. Dann wären schon bei Monosubstitution zwei Formen, bei Disubstitution vier, bei Trisubstitution sechs Modifikationen denkbar (bei gleichen Substituenten).

„Ein Problem dieser Art könnte", sagt **Kekulé**, „auf den ersten Blick unlösbar erscheinen; ich glaube indessen doch, daß seine Lösung durch das Experiment gegeben werden kann. Man muß nur nach so viel wie möglich abgeänderten Methoden eine möglichst große Anzahl von Substitutionsprodukten des Benzols darstellen, sie sorgfältigst in bezug auf Isomerie vergleichen, die beobachteten Modifikationen zählen und namentlich die Ursache der Verschiedenheit aus der Art der Bildung herzuleiten suchen, und man wird sicher das Problem zu lösen imstande sein."

Eine nicht unbedeutende Anzahl von Substitutionsprodukten des Benzols war wohl zu dieser Zeit bekannt, aber das Material war nicht genügend, um ganz sichere Schlüsse zu ziehen. **Kekulé** hat es jedoch nach dieser Richtung hin geprüft und machte selbst Untersuchungen über Brom-, Jod- und Bromnitrosubstitutionsprodukte des Benzols. Sie führten ihn zu der Meinung, daß die

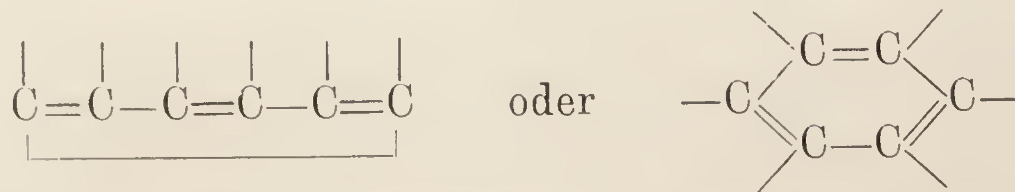
sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig sind und daß die bekannten Fälle der Isomerie „leicht aus der Verschiedenheit der relativen Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Atome oder Radikale hergeleitet werden können, und daß sie nicht zu der Annahme nötigen, die sechs Orte, die im Benzol von Wasserstoff eingenommen sind, seien absolut ungleichwertig“. Auch für die Art der Bestimmung dieser Orte gab Kekulé einige Andeutungen. Die definitiven Beweise für die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols lieferten im Jahre 1869 Untersuchungen von Körner und Ladenburg. Wir kommen später zu dieser Frage sowie zu der Ortsbestimmung in den substituierten Benzolen zurück.

Die Benzoltheorie von Kekulé läßt sich also durch folgende Sätze ausdrücken:

1. Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die Seitenketten), besitzen einen spezifischen Benzolcharakter und sind als Derivate des Benzols zu bezeichnen.

2. Das Benzol besitzt eine symmetrische Konstitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem Wasserstoffatom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C- und H-Atomen lassen sich nicht nachweisen, und sind daher Isomerien und Derivate nur bei zwei oder mehreren Substituenten möglich.

3. Die Struktur des Benzolkernes ist eine derartige, daß die sechs CH-Gruppen sich abwechselnd ein- und zweiwertig miteinander binden, so daß eine geschlossene ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:



das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C-Atome ist im Benzol an einem H-Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden.

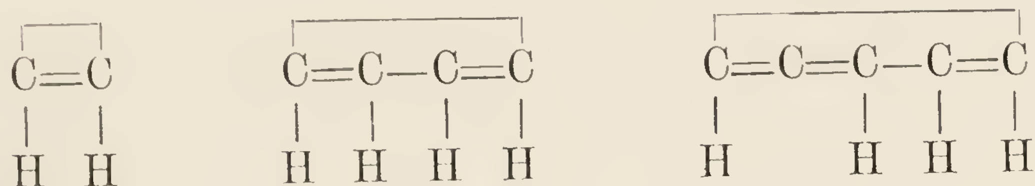
Selten hat wohl eine Spezialtheorie einen so stark befruchtenden Einfluß auf die Forschung ausgeübt wie die Benzoltheorie.

Sie tat es direkt bei dem Studium der aromatischen Verbindungen, welches jetzt stark in den Vordergrund trat und auf der Basis dieser Theorie einen enormen Aufschwung nahm. Sie tat es auch indirekt in bezug auf alle übrigen Gebiete der organischen Chemie durch die festere Gestaltung und den klareren Inhalt, welche sie der ganzen strukturchemischen Betrachtungsweise gab. „In dem Vorhandenen schuf sie Ordnung, in das Zukünftige warf sie Licht.“ Aber nicht am wenigsten bemerkenswert ist, daß diese im großen und ganzen intuitiv hervorgegangene Theorie sich als im wesentlichen richtig gezeigt und dauernd bewährt hat. Als die Deutsche chemische Gesellschaft am 11. März 1890 den Schöpfer dieser Theorie mit einem solennen „Benzolfest“ feierte, konnte Baeyer bezeugen, „daß die vor 25 Jahren ausgesprochene Lehre nicht nur eine zwar zu weiterem Schaffen anregende, aber doch vergängliche Hypothese gewesen ist, sondern daß sie auch nach einem so langen Zeitraum und einer beispiellosen Entwickelung unserer Wissenschaft noch immer der beste Ausdruck für die Tatsachen ist“. Und die Sachlage ist noch heute — nach 50 Jahren — wesentlich dieselbe.

Die Theorie Kekulés brauchte sich eigentlich nicht durchzukämpfen; sie wurde fast überall in dem Lager der Strukturchemiker sofort angenommen. Man war ziemlich einig darüber, daß sie von der Konstitution der aromatischen Verbindungen ebenso einfach und elegant Rechenschaft gibt, als sie das eigentümliche Verhalten dieser Gruppe von Körpern befriedigend erklärt. Schon die unmittelbar nachher veröffentlichten Untersuchungen über aromatische Verbindungen standen im Zeichen dieser Theorie und waren geeignet, dieselbe zu befestigen. Unter den wichtigsten dieser Untersuchungen sind, außer denen von Kekulé selbst über Bromtoluol und Benzylbromid sowie über die Synthese aromatischer Säuren, die von Körner über Substitutionsprodukte des Phenols zu erwähnen, ferner die Erlenmeyers über aromatische Säuren, speziell die Zimtsäure, deren Konstitution er klarlegte, und die von Baeyer und von Fittig über das Mesitylen.

Einige Tatsachen, die nicht mit der Theorie vereinbar waren, bestanden allerdings. Church hatte eine bei der Oxydation des Benzols gebildete und von Fröhde unter den Oxydationsprodukten des Leims aufgefundene Säure, $C_6H_4O_2$, (Collinsäure) beschrieben, also eine niedrigere Homologe der Benzoesäure. Nach Kekulés Theorie war eine solche nicht denkbar, und er war geneigt, das

Produkt für unreine Benzoesäure zu halten. Carius glaubte die Existenz dieser Säure (er nannte sie Benzensäure) bestätigt und einen Kohlenwasserstoff C_5H_4 aus derselben gewonnen zu haben. Er äußerte die Ansicht, daß diese Tatsache gegen Kekulés Vorstellung über die Konstitution des Benzols als eine geschlossene Atomkette zu sprechen scheine. Anläßlich dieser Meinung wollte Erlenmeyer, der sich sonst den Vorstellungen von Kekulé über die Konstitution des Benzols und der Benzolderivate anschloß, geltend machen, daß Benzol nicht die einzige Grundlage der aromatischen Verbindungen wäre, sondern, daß auch andere Kohlenwasserstoffe, mit einer geringeren Kohlenstoffatomzahl, als solche fungieren können, wie C_2H_2, C_4H_4 und wahrscheinlich auch solche mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie C_5H_4:

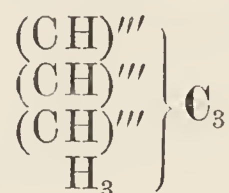


Er wollte demgemäß „den aromatischen Substanzen entweder ein weiteres Feld anweisen, wie Kekulé, oder noch besser den Namen aromatische Substanzen gar nicht mehr als wissenschaftliche Bezeichnung gelten lassen“. Die Betrachtungen Erlenmeyers blieben indessen vor der Hand ohne Bedeutung, denn zwingende Gründe lagen nicht vor, den Begriff der aromatischen Substanzen über die Benzolderivate hinaus zu erweitern. Die Angaben über eine Säure $C_6H_4O_2$ erwiesen sich als irrig. Erst viel später wurde eine Erweiterung notwendig.

Die völlige Symmetrie des Benzols und die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome war, wie erwähnt, von Kekulé angenommen worden. Dementsprechend konnte von jedem Monoderivat, C_6H_5A, und jedem Pentaderivat, C_6HA_5, nur eine Modifikation existieren. Einige Angaben über Isomerie bei solchen Verbindungen waren oder wurden gemacht, zeigten sich aber als irrtümlich. Die wichtigste unter diesen betraf die Benzoesäure. Kolbe und Lautemann erhielten (1860) aus der sogenannten Chlorsalylsäure (Chlorbenzoesäure aus Salicylsäure) durch Reduktion eine Säure, die von der gewöhnlichen Benzoesäure abweichende Eigenschaften zeigte und „Salylsäure“ genannt wurde. Kekulé und Griess bestätigten die Verschiedenheit dieser Säuren. Untersuchungen von Reichenbach und Beilstein ergaben indessen

(1864, also schon vor der Bekanntmachung der Theorie), daß die Salylsäure nur eine unreine Benzoesäure war, was auch Kolbe später zugab. Im Jahre vorher hatten Beilstein und Wilbrand nachgewiesen, daß auch die „Dracylsäure“ aus der „Nitrodracylsäure“ (p-Nitrobenzoesäure) mit der Benzoesäure völlig identisch war. Eine Angabe von Jungfleisch über die Existenz zweier Pentachlorbenzole wurde von Ladenburg widerlegt. Auch bei den übrigen Substitutionsprodukten, den di- und trisubstituierten Benzolen, ergab sich, daß in keinem Falle die Zahl der dargestellten Isomeren die nach der Kekuléschen Theorie denkbare Anzahl übersteigt, was ja als eine glänzende Bestätigung dieser Theorie anzusehen war. Die in den siebziger Jahren von Fittica gewonnenen, angeblich überzähligen Nitroverbindungen (eine vierte Nitrobenzoesäure, ein viertes oder fünftes Nitrophenol) konnten von anderen Chemikern nicht aufgefunden werden.

Kolbes Standpunkt in dieser Frage muß hier kurz berücksichtigt werden. Als ein prinzipieller Gegner der Vorstellungen über die Verkettung der Atome konnte er sich natürlich nicht der Kekuléschen Anschauung über die Konstitution des Benzols anschließen. Sie war ihm nur ein „Phantasiegebilde“. Aber nicht einmal die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome in Benzol wollte er, trotzdem die Erfahrung sie bestätigt hatte, anerkennen. Er betrachtete das Benzol als Trimethintricarbol:



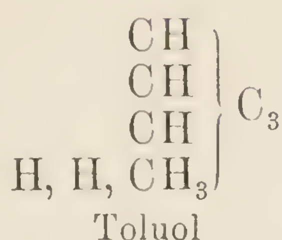
$$\left.\begin{matrix}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$$

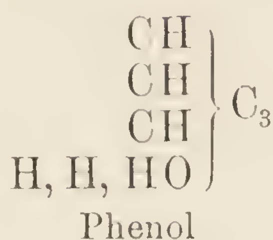
also als drei Moleküle Methan, in denen neun Wasserstoffatome durch drei Methingruppen ersetzt sind[1]). „So haben“, sagt er, „die drei typischen (!) Wasserstoffatome in Benzol andere Funktionen als die in den drei Methinradikalen vorhandenen Wasserstoffatome. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind deshalb nicht gleichwertig.“ Nach dieser Betrachtungsweise konnten die monosubstituierten Benzole in zwei isomeren Formen auftreten. „Neben dem bekannten Toluol, dem Derivat des Benzols, welches eins der drei typischen Wasserstoffatome desselben durch Methyl substituiert enthält, wird noch ein Isotoluol bestehen, nämlich Benzol, worin eins der Methinwasserstoffatome durch Methyl

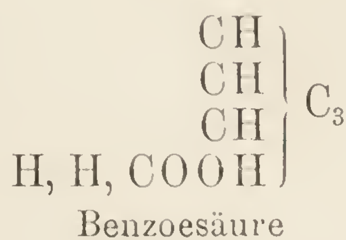
---

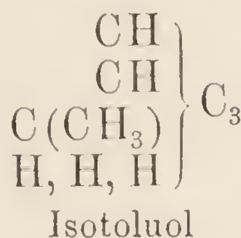
[1]) „Die chemische Konstitution der Kohlenwasserstoffe“ (1869); Journ. prakt. Chemie [2] **3**, 127 (1871); **14**, 347 (1876).

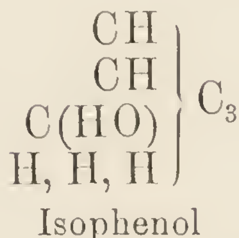
ersetzt ist.“ In gleicher Weise muß neben dem Phenol und der Benzoesäure ein Isophenol und eine Isobenzoesäure angenommen werden:

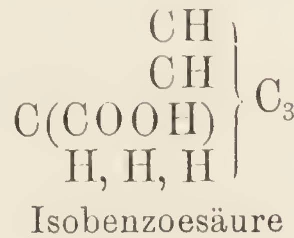

Toluol


Phenol


Benzoesäure


Isotoluol


Isophenol

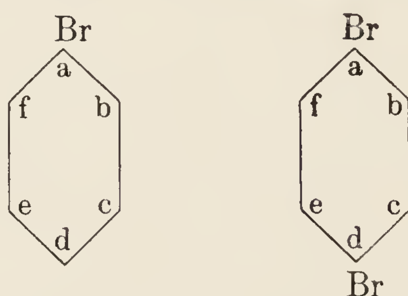

Isobenzoesäure

„Daß diese Isoverbindungen noch nicht dargestellt sind“, äußert er noch im Jahre 1876, „kann wohl nicht als Beweis gegen meine Hypothese geltend gemacht werden. Ihre Entdeckung ist eine Frage der Zeit.“ Aus seinen Untersuchungen über die drei Oxybenzoesäuren zog er den Schluß, daß die Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure einerseits und die dritte Säure (Oxybenzoesäure) andererseits in dieser Hinsicht verschieden konstituiert wären. Er hegte „nicht den geringsten Zweifel, daß es über kurz oder lang gelingen wird, das Isotoluol und Isophenol zu gewinnen, deren Existenz freilich mit Kekulés Hypothese vom Benzolring und der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols unverträglich ist“. Die direkten Beweise der Gleichwertigkeit betrachtete er nur als eine „kunstvolle Argumentation“, die verfehlt war, weil sie auf irrigen Voraussetzungen fußt.

Mit dieser Prognose hatte Kolbe keinen Erfolg, denn es war gerade seine Argumentation, welche von falschen Voraussetzungen ausging.

Eine Hauptaufgabe beim Studium der aromatischen Verbindungen wurde nun die Bestimmung der relativen Stellung der Substituenten in den Benzolderivaten oder die sogenannte Ortsbestimmung. Hierzu war es nötig, in systematischer Weise das vorhandene experimentelle Material an isomeren Substitutionsprodukten des Benzols zu vermehren. Dieser Aufgabe haben sich in der folgenden Zeit mehrere Forscher gewidmet, unter diesen Körner und Hübner — beide Schüler Kekulés —, Beilstein und andere. Schon gleich nach der Aufstellung seiner Theorie versuchte Kekulé auf spekulativem Wege Anhaltspunkte für die Ortsbestimmung zu finden. Er ging von der Ansicht aus, daß,

wenn zwei gleichartige Atome oder Atomgruppen in Benzol eintreten, sie sich an voneinander möglichst entfernte Plätze begeben müssen, denn „die Atome eines Moleküls machen ihre Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend“. Ist z. B. ein Wasserstoffatom von Brom ersetzt, „so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt“. Wenn man die Wasserstoffatome des Benzols mit a, b, c, d, e, f bezeichnet und für das Brom in Brombenzol die Stellung a annimmt, so wird ein neu eintretendes Bromatom die Stellung d einnehmen.



Er führte diese Betrachtungsweise noch weiter aus, sie war aber sehr willkürlich. Baeyer hielt derselben entgegen, daß bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl nicht Äthylenchlorid, sondern Äthylidenchlorid entsteht. Das zweite Chloratom flieht also nicht das erste, sondern lagert sich gerade an das Kohlenstoffatom an, welches bereits mit Chlor verbunden ist.

Natürlich waren es die disubstituierten Benzole, auf welche sich die Untersuchungen über die Ortsbestimmung zunächst bezogen. Nach Kekulés Theorie würde jedes von ihnen in drei isomeren Formen mit verschiedener relativer Stellung der Substituenten vorkommen (ab, ac, ad oder 1,2, 1,3, 1,4). Man konnte sie also in drei Reihen ordnen, jede aus unter sich zusammenhängenden Verbindungen bestehend, d. h. mit derselben relativen Stellung der Substituenten. Kekulé und andere Forscher, welche sich dem Problem widmeten, setzten voraus, daß diese Zusammengehörigkeit auf genetischem Wege zu ermitteln sei, daß die Verbindungen, welche durch einfache chemische Reaktionen ineinander übergeführt werden können, die Substituenten in gleicher Stellung enthielten und folglich derselben Reihe angehörten, „eine Annahme“, sagt Kekulé, „die offenbar berechtigt ist, weil die sich direkt vertretenden Elemente oder Gruppen jedenfalls an dieselben Orte eintreten, während die unverändert bleibenden Atome oder Gruppen an ihrem Orte beharren“. Diese Voraussetzung war in vielen Fällen richtig, aber, wie spätere Erfahrungen zeigten, war sie nicht für

alle hier in Betracht kommenden Reaktionen zutreffend, weshalb irreführende Schlüsse gezogen wurden, welche Konfusionen hervorriefen.

Als Kekulé seine Theorie aufstellte, waren sämtliche isomeren Formen nur für die Dioxybenzole und für einige substituierte Benzoesäuren bekannt, welche letztgenannten er in folgenden drei Reihen ordnete:

$C_6H_4<^{Cl}_{CO_2H}$ Chlordracylsäure, Chlorsalylsäure, Chlorbenzoesäure,

$C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$ Paraoxybenzoesäure, Salicylsäure, Oxybenzoesäure,

$C_6H_4<^{NH_2}_{CO_2H}$ Amidodracylsäure, Anthranilsäure, Amidobenzoesäure.

Zur ersten Reihe gehörte auch das durch Nitrierung von Toluol erhaltene Nitrotoluol und die durch Oxydation daraus gewonnene Nitrodracylsäure. Weiter rechnete Kekulé zu derselben das bei direkter Bromierung erhaltene Bromtoluol und das daraus synthetisch dargestellte Xylol (Paraxylol) und dessen Oxydationsprodukte, Toluylsäure und Terephtalsäure.

Von besonderer Bedeutung waren die Untersuchungen Körners über die Substitutionsprodukte des Phenols. Es gelang ihm unter anderen, die drei Jodphenole darzustellen, und in diesem Zusammenhange führte er die Benennungen Ortho-, Meta- und Paraverbindungen ein. Aus der von ihm als Orthojodphenol bezeichneten Verbindung erhielt er beim Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon, aus der Paraverbindung Resorcin und aus der Metaverbindung Brenzkatechin. Die substituierten Phenole wurden später mit den substituierten Anilinen und den Nitrohalogen- und Dihalogenbenzolen in Zusammenhang gebracht — wobei die Diazoreaktionen eine wichtige Rolle spielten —, so daß Kekulé[1]) schon im Jahre 1867 15 hierher gehörige Verbindungen in die drei Reihen ordnen konnte, den drei Jodphenolen und den drei Dioxybenzolen entsprechend. „Es ist bis jetzt unmöglich“, sagt Kekulé, „die Orte näher zu bestimmen, welche die in das Phenol eintretenden Elemente in bezug auf die schon vorhandene Hydroxylgruppe einnehmen; aber man kann doch wenigstens nachweisen, welche der isomeren Phenolsubstitutionsprodukte anderen Biderivaten des Benzols entsprechen. Man kann also nachweisen, bei welchen Biderivaten des Benzols die Vertretung an ent-

[1]) Lehrbuch 3, 22, 92.

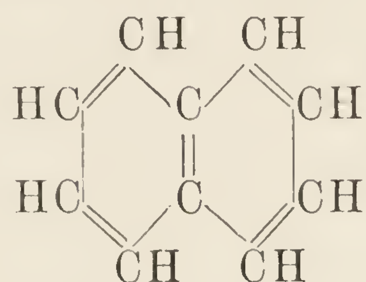
sprechenden Orten stattgefunden hat.“ Ein verbindender Zusammenhang zwischen dieser letztgenannten Gruppe von Verbindungen und den substituierten Benzoesäuren war vorläufig nicht vorhanden. Indessen wurden die Bezeichnungen ortho, meta und para auch für die letztgenannten eingeführt und hierbei vollkommen willkürlich verfahren. Die Reihe, zu welcher die Paraoxybenzoesäure gehört, wurde, wahrscheinlich wegen der zufälligen Analogie in der Bezeichnungsweise, als Paraverbindungen, die durch direkte Substitution aus Benzoesäure als Ortho- und die Reihe der Salicylsäure als Metaverbindungen betrachtet. Dieses Zusammenführen von Verbindungen, die tatsächlich in bezug auf die Stellung der Substituenten nicht analog waren, hat zu der Verwirrung, welche eine Zeitlang auf diesem Gebiete herrschte, wesentlich beigetragen.

Mit den Bezeichnungen Ortho-, Meta- und Paraverbindungen waren vorläufig keine bestimmten Vorstellungen über die relative Stellung der Substituenten in den verschiedenen Reihen verbunden, denn hierzu fehlten sichere Anhaltspunkte. Auf dem schon erwähnten ersten diesbezüglichen spekulativen Versuch Kekulés konnte nicht gebaut werden. Die erste Grundlage für die Bestimmung des chemischen Ortes legte Graebe. Derselbe hatte das von Woskressensky schon 1838 entdeckte Chinon, $C_6H_4O_2$, näher untersucht und für wahrscheinlich gehalten, daß die beiden Sauerstoffatome einander binden, daß es also die Konstitution

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$$

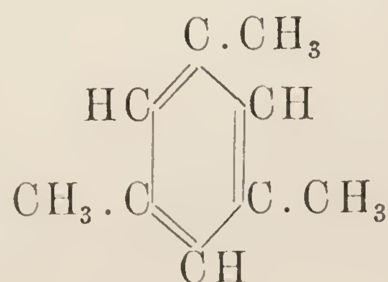
besitzt. (Kekulé hatte eine offene Kette in Chinon angenommen.) „Aus der Tatsache,“ äußerte Graebe (1868), „daß nur Hydrochinon, aber nicht die beiden Isomeren, Brenzkatechin und Resorcin, durch Oxydationsmittel in ein Chinon übergehen, folgt, daß eine ganz bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit die Vereinigung der beiden Sauerstoffatome unter sich erfolgen kann. Dies erklärt sich offenbar am einfachsten, wenn man annimmt, im Hydrochinon seien die Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden, und nur in diesem Falle, wenn die Hydroxyle sich so nahe befinden wie möglich, kann die Bildung der Gruppe $(O_2)''$ erfolgen.“ Im Hydrochinon wäre also die Stellung 1, 2, in Brenzkatechin und Resorcin die Stellungen 1, 3 und 1, 4 vorhanden. Da nun Hydrochinon aus dem Körnerschen Orthojodphenol entsteht, wären also in den Orthoverbindungen die Substituenten in der Stellung 1, 2 zueinander.

Schon im Jahre vorher (1867) hatte Graebe in seiner mit Born veröffentlichten Abhandlung über Hydrophtalsäure einen ähnlichen Gedanken ausgesprochen in bezug auf die Phtalsäure. Weil diese Säure leicht ein Anhydrid bildet, die isomere Terephtalsäure aber nicht (Isophtalsäure war damals noch nicht bekannt), nahm er an, daß hier die Carboxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden seien. Diese Ansicht hat er dann weiter begründet im Zusammenhang mit seinen wichtigen Untersuchungen über das Naphtalin, welches bei der Oxydation Phtalsäure liefert. Schon Erlenmeyer hatte (1866) die Vermutung ausgesprochen, daß das Molekül dieses Kohlenwasserstoffs aus zwei Benzolkernen besteht, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Graebe[1]) machte durch seine experimentellen Untersuchungen die Richtigkeit dieser Formel



sehr wahrscheinlich, indem er zeigte, daß sich Phtalsäure bzw. eine substituierte Phtalsäure auf zweierlei Art aus Naphtalin bilden kann, je nachdem der eine oder der andere Benzolkern durch Oxydation zerstört wird. In der Phtalsäure, in der die zwei Carboxyle aus dem zweiten Benzolkern stammen, müssen also die beiden Seitenketten an benachbarten Kohlenstoffatomen, also in der Stellung 1, 2, stehen.

Inzwischen war auch die Isophthalsäure von Fittig und Velguth durch Oxydation eines Xylols erhalten worden. Dies Xylol entstand aus der Mesitylensäure, einem Oxydationsprodukt des Mesitylens. Die Bildung des Mesitylens aus Aceton: $3\,C_3H_6O = 3\,H_2O + C_9H_{12}$ und seine Oxydation zu Trimesinsäure veranlaßte Baeyer, schon im Jahre 1866 die Ansicht auszusprechen, daß es ein Benzol wäre, in welchem drei Methyle symmetrisch eingefügt seien:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 1.

also mit den drei Methylen in Stellung 1, 3, 5, eine Auffassung, deren Richtigkeit einige Jahre später von Ladenburg bewiesen wurde. Wie Fittig fand, gibt das Mesitylen als erstes Oxydationsprodukt Mesitylensäure, eine Dimethylbenzoesäure, $C_6H_3(CH_3)_2$ .COOH, welche bei Destillation über Kalk in ein Xylol, Isoxylol, übergeht. Aus diesem wurde durch Oxydation mit Chromsäure die Isophtalsäure gewonnen.

Als Graebe zu dem Ergebnis gekommen war, daß in der Phtalsäure die Carboxyle die Stellung 1, 2 einnehmen, fand er, daß dasselbe nicht nur für diesen speziellen Fall Bedeutung habe. „Es erlaubt," sagt er [1]), „allgemein einen Schritt vorwärts in der Bestimmung der Plätze in den Benzolderivaten zu tun." Aus der Zusammensetzung des Mesitylens schloß er, daß dem daraus entstehenden Dimethylbenzol die Bezeichnung 1, 3 zukommt, und daß mithin auch die Carboxyle in der Isophtalsäure die Stellung 1, 3 haben. Für die dritte Säure, die Terephtalsäure, bleiben also nur die Plätze 1, 4 übrig. „Hierdurch," sagt er, „ist die Konstitution der drei isomeren Benzoldicarbonsäuren aufgeklärt."

Wie schon oben erwähnt, gehörte die Terephtalsäure der Parareihe an, und in den hierher gehörigen Verbindungen war also die Stellung 1,4 vorhanden. Es blieb also noch zu entscheiden, ob die Orthoreihe 1, 3 oder 1, 2 ist. „Dies würde sich sofort ergeben," sagt Graebe, „wenn man nachweisen könnte, welcher Phtalsäure die Verbindungen der Orthoreihe entsprechen, was durch die bisher bekannten Tatsachen noch nicht möglich ist." Aus den schon erwähnten Betrachtungen über Chinon zog er jedoch den Schluß, daß im Hydrochinon, welches der Orthoreihe angehört, die beiden Hydroxyle benachbart liegen. „Adoptiert man diese Ansicht, so ist in Verbindung mit der oben für die Parareihe hergeleiteten Stellung auch die Konstitution der Metareihe gleich 1,3 festgestellt." Graebe traf hierbei das Richtige, obgleich, wie es sich später zeigte, die Voraussetzung für Chinon und Hydrochinon nicht zutreffend war. Als Hauptrepräsentanten der drei Reihen stellte er folgende auf:

Orthoreihe 1, 2	Metareihe 1, 3	Parareihe 1, 4
Hydrochinon	Brenzkatechin	Resorcin
Oxybenzoesäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoesäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 26

Hier wurden also zum ersten Male die Bezeichnungen ortho, meta und para als Ausdruck einer bestimmten Ansicht über die relative Stellung der Substituenten in Benzol gebraucht.

Unter der Annahme, daß die Schlüsse über die Konstitution der Phtalsäuren richtig wären — sie wurden in der Tat später bestätigt, worauf wir unten zurückkommen werden —, galt es, die übrigen Substitutionsderivate in Beziehung zu irgend einer von diesen zu bringen, was auch in vielen Fällen gelang, wenn auch oft nur durch weitläufige und komplizierte und deshalb nicht ganz unzweideutige Schlußfolgerungen. In anderen Fällen stieß man indessen auf Schwierigkeiten und Widersprüche. Wir können hier nicht auf die zahlreichen Untersuchungen eingehen, welche in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen beabsichtigten, sondern nur einige wichtige Resultate hervorheben.

Nach dem Obenerwähnten war die sogenannte Oxybenzoesäure eine Orthoverbindung (1:2), während die Salicylsäure als Metaverbindung (1:3) betrachtet wurde, ohne daß ein zwingender Grund dafür vorhanden war. V. Meyer bezweifelte die Richtigkeit dieser Voraussetzung um so mehr, als die Salicylsäure, wie die Phtalsäure, ein Anhydrid, Salicylid, bildet. Es gelang ihm in der Tat (1870) nachzuweisen, daß die Sulfobenzoesäure, welche durch Schmelzen mit Kali in Oxybenzoesäure übergeht, beim Erhitzen mit ameisensaurem Natrium Isophtalsäure liefert. In der Oxybenzoesäure und den mit ihr zusammenhängenden substituierten Benzoesäuren (Nitro-, Amido-, Brombenzoesäure usw.), welche als Orthoverbindungen bezeichnet wurden, schien also die Stellung 1,3 wahrscheinlicher als 1,2. Nach der Graebeschen Nomenklatur waren sie also als Metaverbindungen anzusehen, während andererseits die Salicylsäure und die mit ihr zusammenhängenden Säuren (Anthranilsäure usw.) der Orthoreihe angehörten. Diese Schlußfolgerungen haben sich denn auch später als richtig erwiesen.

Durch diese Berichtigung war man einen guten Schritt vorwärts gekommen. Sowohl bei den Phtalsäuren als auch bei den substituierten Benzoesäuren hatte man bestimmte und richtige Anhaltspunkte. Aber für die große Gruppe der Substitutionsderivate des Benzols, welche nur sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, die disubstituierten Halogen-, Nitro-, Amido- und Oxyderivate des Benzols selbst, war die Grundlage keineswegs sicher. Der Ausgangspunkt war hier die von Graebe angenommene Konstitution der Dioxybenzole: Hydrochinon als 1,2, Brenzkatechin

als 1,3 und Resorcin als 1,4, welche Annahme sich auch bei weiterer Untersuchung als unrichtig herausstellte.

Das Hauptverdienst um die endgültige Feststellung der Konstitution der Dioxybenzole kommt Petersen zu, aber auch die Untersuchungen von Salkowski, Wurster und v. Richter haben hierzu kräftig beigetragen. Auf Grund der Beziehungen der Nitrophenole, der Nitraniline und Phenylendiamine zueinander und zu den Dioxybenzolen — auf die Beweisführung können wir hier nicht eingehen — kam Petersen[1]) (1874) zu dem Schluß, daß das Brenzkatechin ein 1,2-, das Resorcin ein 1,3- und das Hydrochinon ein 1,4-Benzolderivat ist, welches Resultat eine Umgestaltung der bisherigen Ansichten über zahlreiche andere disubstituierte Benzole mit sich führte. Petersen wies auch nach, daß die Übergänge der Substitutionsprodukte ineinander bei höherer Temperatur (Kalischmelze) für die Zusammengehörigkeit nicht beweisend sind, weil hierbei oft Umlagerungen stattfinden.

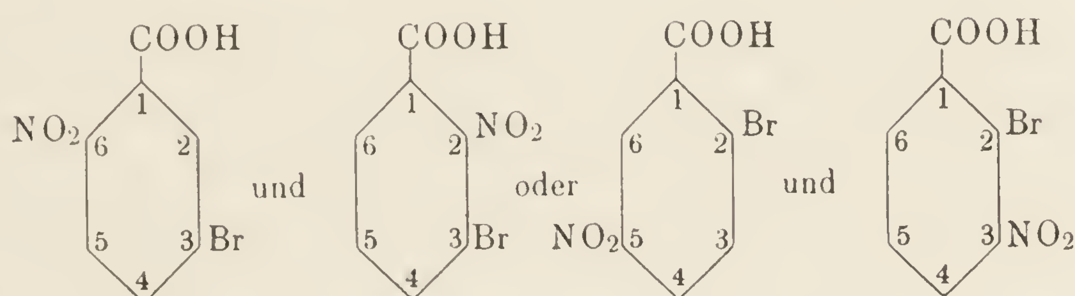
Nun war eine definitive Ordnung in das große und immer anwachsende Material der Benzolderivate gebracht worden. Es machte weiter keine größere Schwierigkeit, ein Biderivat als zur Ortho- (1:2), Meta- (1:3) oder Parareihe (1:4) gehörend zu charakterisieren, und die gewonnenen Resultate waren in den meisten Fällen für die Untersuchung der Konstitution bei den tri- und polysubstituierten Benzolen anwendbar. Inzwischen ruhte das ganze Ortsbestimmungssystem wesentlich auf der Ansicht von der Konstitution der drei Phtalsäuren. Es war deshalb von großer Bedeutung, daß die Richtigkeit derselben bewiesen wurde, unabhängig von allen früher gemachten Voraussetzungen.

Die Auffassung von der Konstitution der Isophtalsäure als eines 1,3-Derivats gründete sich auf die Annahme einer symmetrischen Konstitution des Mesitylens, $C_6H_3(CH_3)_3$. Durch sukzessiven Ersatz der drei Wasserstoffatome im Benzolrest durch die Nitrogruppe, die Reduktion der Nitroverbindungen und die Rücksubstitution der gebildeten Amidogruppen durch Wasserstoff hat Ladenburg erwiesen, daß alle drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwertig sind. Dadurch war auch die symmetrische Lage der Methyle sowie die Stellung 1,3, 1,5 oder 3,5 in dem aus dem Mesitylen gebildeten Metaxylol und in der Isophtalsäure bewiesen.

Auch für die Parareihe, wenn auch nicht direkt für die Terephtalsäure, lag ein Beweis für die Stellung 1,4 vor, welchen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 368; **7**, 58.

Ladenburg schon 1869 gegeben hatte, obgleich derselbe nicht recht beachtet worden war. Hübner und Petermann hatten gefunden, daß die Brombenzoesäure (meta) bei der Nitrierung zwei Nitrobrombenzoesäuren liefert, welche aber bei der Reduktion unter Eliminierung des Broms in dieselbe Amidobenzoesäure, und zwar in Anthranilsäure (Orthoamidobenzoesäure) übergehen. Ladenburg machte darauf aufmerksam, daß demnach die Nitrogruppen in den Brombenzoesäuren symmetrisch zu der Carboxylgruppe gestellt sein müssen. Die Säuren haben also die Nitrogruppen entweder in 2,6 oder 3,5:

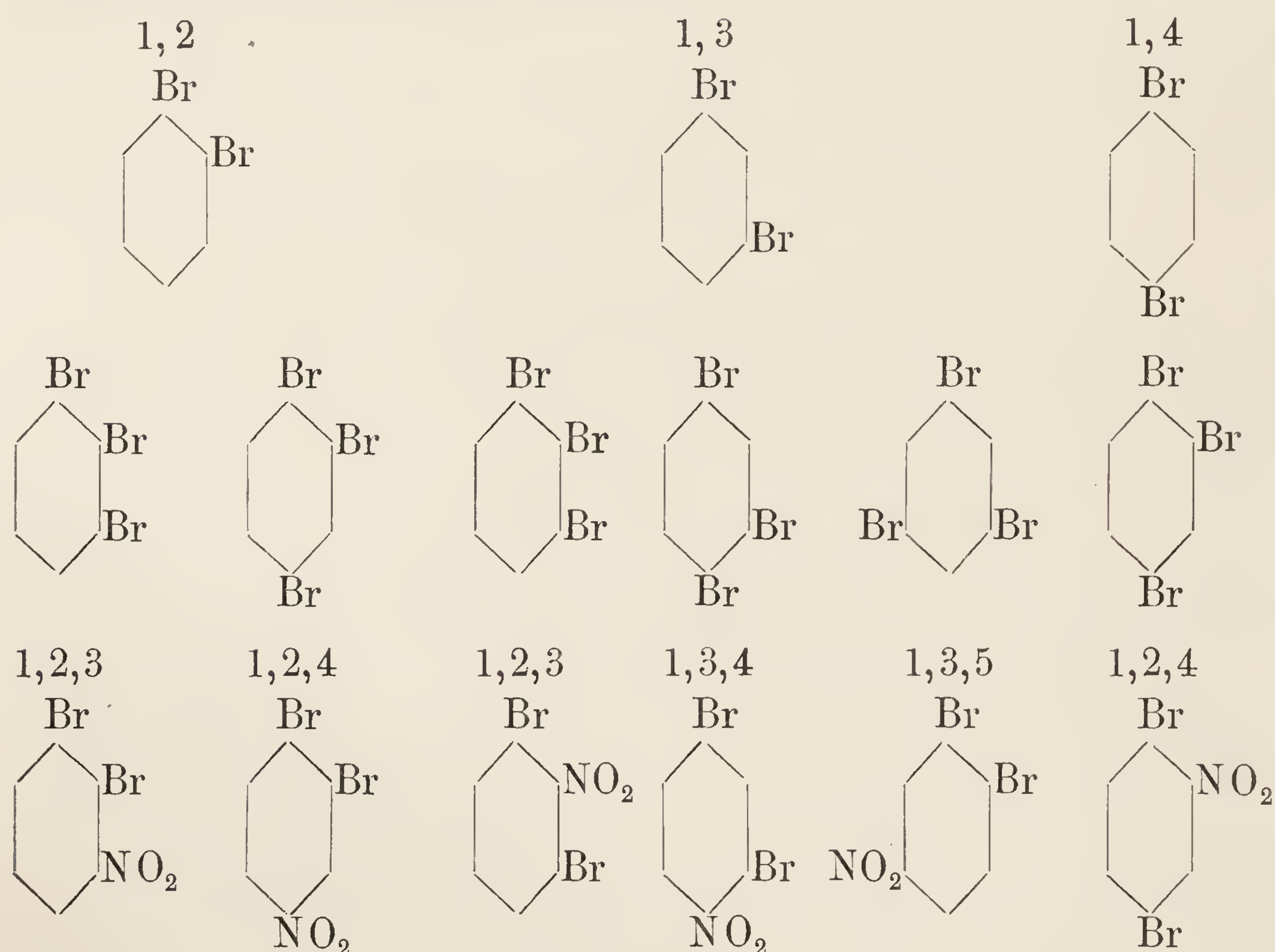


Die gewöhnliche Oxybenzoesäure, welche der Brombenzoesäure (meta) entspricht, und auch die der Anthranilsäure entsprechende Salicylsäure (ortho) kann nur ein 1,2- (= 1,6) oder 1,3- (= 1,5) Derivat sein. Für die Paraoxybenzoesäure bleibt also nur die dritte, nur einmal vorkommende Stellung 1,4 übrig. Sodann wurde die Zusammengehörigkeit der Paraoxybenzoesäure mit der Terephtalsäure durch verschiedene Reaktionen dargelegt.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Körner eine umfassende Abhandlung über die Isomerien der aromatischen Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff [1]). Er stellte in Abrede, daß die Konstitution der Phtalsäuren so sicher ermittelt sei, daß sie als Grundlage zur Ortsbestimmung dienen könne (Ladenburgs Beweis für die symmetrische Konstitution des Mesitylens und die der Isophtalsäure war noch nicht erschienen), und daß die sich hieraus herleitenden Schlüsse und Versuche, welche die Säuren mit acht Atomen Kohlenstoff mit den unmittelbaren Benzolderivaten mit sechs Atomen Kohlenstoff in Verbindung bringen, unbedingtes Vertrauen verdienen. Er hatte nicht weniger als 126 neue hierher gehörige Verbindungen dargestellt und außerdem eine genaue Revision der bisher bekannten Arbeiten auf diesem Gebiete vorgenommen. Zur Ortsbestimmung wandte Körner eine Methode an, welche sich der von Petersen angewandten anschließt, und nur die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome

[1]) Gazz. chim. ital. 1874, S. 305.

zur Voraussetzung hat und nicht über die Körper mit sechs Atomen Kohlenstoff hinausgeht. Sie beruhte auf folgendem Prinzip. Ein 1,2-Derivat mit gleichen Substituenten kann bei Eintritt eines dritten Substituenten nur zwei Triderivate liefern. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus einem 1,3-Derivat drei Triderivate, aus einem 1,4-Derivat aber nur ein Triderivat. Ist der dritte Substituent identisch mit den beiden schon vorhandenen, so entstehen insgesamt nur drei, anderenfalls dagegen sechs Triderivate. Geht man z. B. von den Dibrombenzolen aus und ist der neu eintretende Substituent Brom oder die Nitrogruppe, so können folgende Verbindungen resultieren:



Es folgt hieraus, daß jene Modifikation des Dibrombenzols, die sämtliche drei Isomere des Tribrombenzols oder drei verschiedene Mononitroderivate liefert, andererseits aus drei Dibromanilinen durch Elimination der Amidogruppe entsteht, die Stellung 1,3 besitzt. Die Modifikation 1,2 wird nur zwei Tribrombenzole, nur zwei Mononitroderivate geben und nur aus zwei Dibromanilinen entstehen. Die Modifikation 1,4 wird nur aus einem Dibromanilin entstehen können und nur ein Tribrombenzol und ein Mononitroderivat geben. In dieser Weise stellte Körner zunächst die Konstitution der drei Dibrombenzole fest, und aus ihren Beziehungen zu den Dioxybenzolen ergab sich, daß die angenommene Stellung

der Hydroxyle in denselben richtig war, nämlich 1,2 für Brenzkatechin (ortho), 1,3 für Resorcin (meta) und 1,4 für Hydrochinon (para). Auch in den übrigen Halogen-, Nitro- und Halogennitroderivaten sowie in den Substitutionsprodukten des Phenols wurde die Stellung der Substituenten ermittelt und die auf anderem Wege erhaltenen Resultate wesentlich bestätigt.

Fast gleichzeitig mit Körner wandte Griess[1]) dasselbe Prinzip zur Bestimmung der Konstitution der drei Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$, an, welche eine wichtige Rolle bei der Ortsbestimmung spielten. Durch diese Untersuchung wurde, wie Griess sich äußert, „der unumstößliche Beweis geliefert, daß die für diese Verbindungen neuerdings namentlich von V. Meyer, Wurster und Salkowski aufgestellten Konstitutionsformeln unbedingt richtig sind". Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Nölting (1875) einen direkten Beweis für die 1,2-Stellung in der Phtalsäure gab, in ähnlicher Weise wie es Ladenburg für die Terephtalsäure getan hatte.

Teils im Zusammenhang mit den angeführten Ortsuntersuchungen, teils unabhängig von diesen, bewies Ladenburg[2]) (1869) auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten die Gleichwertigkeit sämtlicher Wasserstoffatome im Benzol. Erstens zog er aus den Untersuchungen von Hübner und Petermann über die Bromnitrobenzoesäuren (s. S. 311) den Schluß, daß die Nitrogruppe in den zwei Säuren verschiedene, aber zu der Carboxylgruppe symmetrische Stellungen einnehmen und folglich zwei Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu einem dritten gestellt sind. Zu einem ähnlichen Ergebnis führten die Untersuchungen von Wroblewsky über Bromtoluidin und Metabrombenzoesäure. Zu der letzteren kam er auf zwei Wegen, welche zeigen, daß die Bromatome sich in verschiedener Stellung befinden. Folglich sind die Bromatome hier der Carboxylgruppe gegenüber symmetrisch gestellt. Diese Brombenzoesäure war aber dieselbe, aus welcher Hübner und Petermann zwei Nitrobrombenzoesäuren erhielten, in der also die symmetrische Stellung der Nitrogruppen bewiesen war. Hieraus ergab sich also; daß im Benzol zwei Paare Wasserstoffatome existieren (die Ortho- und Metastellung), die einem fünften Wasserstoffatom gegenüber eine symmetrische Stellung einnehmen, während das sechste Atom diesem gegenüber in ver-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1226.

[2]) Ebenda 2, 140; siehe auch Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen. Braunschweig 1876.

einzelter Stellung steht (Parastellung). Eine später veröffentlichte Untersuchung von Wroblewsky bestätigte, daß die Stellung 1,2 und 1,6 sowie 1,3 und 1,5 identisch sind, während die Stellung 1,4 nur einmal vorkommt.

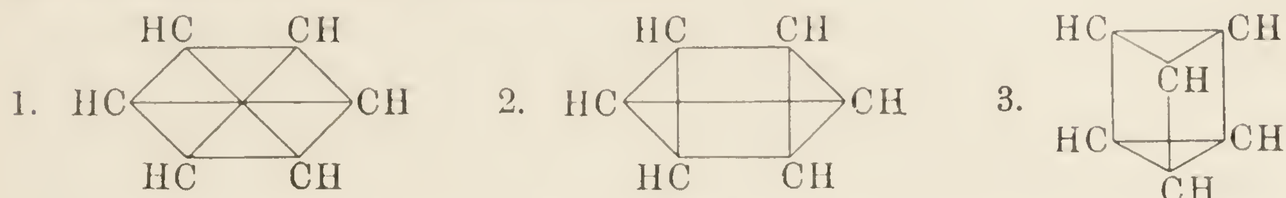
Ferner zeigte Ladenburg, daß vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig sind. Das gewöhnliche Phenol, $C_6H_5.OH$, läßt sich unter Vermittelung des Brombenzols in Benzoesäure, $C_6H_5.CO_2H$, überführen. Bezeichnet man das Wasserstoffatom des Benzols, welches im Phenol durch Hydroxyl ersetzt ist, mit a, so nimmt auch in der Benzoesäure die Carboxylgruppe die Stellung a ein. Aus der Benzoesäure erhält man drei Oxybenzoesäuren, deren Isomerie auf den verschiedenen Stellungen des Hydroxyls zur Carboxylgruppe beruht, in denen also z. B. die Wasserstoffatome b, c und d im Benzol durch OH vertreten sind. Alle diese Säuren liefern aber beim Abspalten von Kohlendioxyd dasselbe Phenol, welches mit dem gewöhnlichen Phenol identisch ist. Folglich sind die Plätze a, b, c und d gleichwertig. Von den drei letzteren können aber keine zwei symmetrisch zu a liegen, wie aus der Existenz der drei Oxybenzoesäuren hervorgeht. Es müssen demnach nach dem oben angeführten noch zwei andere Wasserstoffatome e und f vorhanden sein, die mit b, c oder d symmetrische Paare bilden, woraus folgt, daß $a = b = c = d = e = f$, d. h. daß alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig sind[1]).

Die Benzoltheorie Kekulés enthielt außer einer bestimmten Auffassung von der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome im Benzol, welche, wie wir gesehen haben, später experimentell bewiesen wurde, auch eine Hypothese über die gegenseitige Bindungsweise der Kohlenstoffatome in der ringförmigen Verkettung. Verschiedene Möglichkeiten waren hier denkbar. Kekulé wählte, wie er sagt, „unter den verschiedenen Hypothesen die einfachste, welche man sich über diesen Gegenstand bilden kann“. Auch dieser Teil der Theorie kam bald zur Diskussion, und verschiedene in Formeln ausgedrückte Auffassungen über die Konstitution des Benzolkerns traten hervor. Die schon 1866 von Havrez und Dewar aufgestellten Benzolformeln gewannen keine weitere Beachtung und können hier beiseite gelassen werden. Von größerer

---

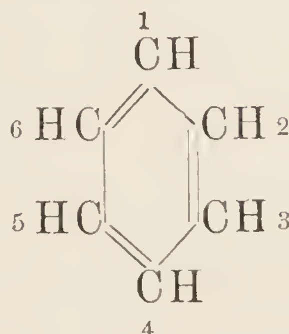
[1]) Eine ausführliche Darstellung der Entwickelung der Ortsbestimmungsprobleme findet sich in Rich. Meyers „Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen“. Leipzig u. Heidelberg 1882.

Bedeutung waren die, welche von Claus [1867][1]) und von Ladenburg (1869) aufgestellt und verteidigt wurden. Der erstgenannte fand es wahrscheinlich, daß die aromatischen Verbindungen einen Kern enthalten „mit zentraler und kreuzweiser Bindung", wie die Formeln 1 und 2 ausdrücken:



Durch diese Formel wollte er die Annahme doppelter Bindungen im Benzol vermeiden, in dem diese hier nicht in gleicher Weise wie in den gewöhnlichen ungesättigten Verbindungen zum Vorschein kamen. Indessen wurde gegen die Formel von Claus (Diagonalformel) mit Recht hervorgehoben, daß sie, ohne die Annahme besonderer Hilfshypothesen, die Existenz von nur zwei Biderivaten möglich erscheinen läßt, nämlich die Stellung 1,2 und 1,3, denn die Stellungen 1,2, 1,6 und 1,4 sind offenbar gleichwertig. Deshalb trat Ladenburg[2]) für die zweite Formel ein, der er etwas veränderte Gestalt gab (Formel 3). Er stellte sich die sechs Kohlenstoffatome des Benzols als in den Ecken eines regulären Prismas befindlich vor (Prismenformel).

Ladenburgs Bedenken gegen die Kekulésche Formel

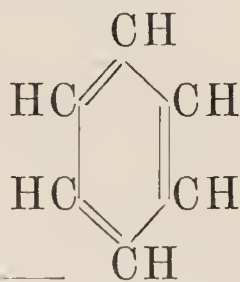


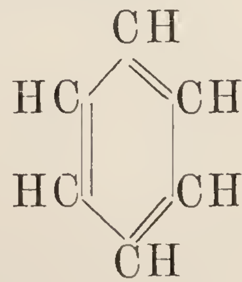
entstand eigentlich daraus, daß sie die Existenz von vier Bisubstitutionsprodukten erwarten ließ. Die Stellungen 1,2 und 1,6 konnten nach seiner Ansicht nicht identisch sein, denn in dem einen Falle sind die betreffenden Kohlenstoffatome einfach, in dem anderen Falle doppelt aneinander gebunden (C—C und C=C). „Über die Identität der Plätze 1,3 und 1,5 kann man verschiedener Ansicht sein", sagt er. Diese Bedenken Ladenburgs wurden nicht allgemein als zutreffend anerkannt. V. Meyer war der Ansicht, „daß ein so feiner Unterschied in der Struktur, der nur auf einer etwas abweichenden Verteilung der Valenzen des

[1]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, S. 207. Freiburg 1867.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 140, 272 (1869).

Kohlenstoffs, nicht aber auf einer anderen Lage der Atome beruht, auf die äußeren Eigenschaften einer Substanz keinen merklichen Einfluß ausübt". Kekulé teilte mit, daß er zwar längere Zeit die von Ladenburg befürwortete Formel im Auge hatte und „viel Schönes" in ihr fand, aber doch der von ihm gegebenen Formel aus verschiedenen Gründen (Bildung von Benzol aus Acetylen, Synthese des Mesitylens aus Aceton, die Beziehungen des Benzols zu Naphtalin und namentlich die Bildung der Additionsprodukte des Benzols) den Vorzug geben müsse. Auch meinte er, „daß Ladenburg auf die mögliche oder wahrscheinliche Verschiedenheit der Wasserstoffpaare 1,2 und 1,6 zu viel Wert legt". In einer drei Jahre später (1872) veröffentlichten Abhandlung nimmt Kekulé [1]) aufs neue die Frage über die Konstitution des Benzols zur Prüfung auf und geht speziell auf die von Ladenburg gemachte Einwendung ein. „Ich bin der Meinung," sagt er, „diese Ansicht leite sich mehr aus der Form ab, deren wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt." Durch eine Hypothese über die Bewegung der Atome im Molekül legte Kekulé seiner Formel eine Bedeutung bei, welche sie mit den Isomerieverhältnissen der Benzolderivate in Einklang brachte. Er stellt sich die Atome im Molekül innerhalb gewisser Gleichgewichtslagen schwingend vor, so daß die direkt miteinander gebundenen Atome aneinander prallen. „Die Wertigkeit ist die relative Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt." Sind zwei Atome doppelt gebunden, so prallen sie in der Zeiteinheit zweimal aneinander. Im speziellen Falle des Benzols stoße nun jedes Kohlenstoffatom außer mit Wasserstoff mit zwei Kohlenstoffatomen zusammen, einmal mit dem einen, zweimal mit dem anderen, und in der folgenden Zeiteinheit umgekehrt. Ein Kohlenstoffatom C_1 erfährt also in der ersten Zeiteinheit die Stöße mit C_2, C_6, H, C_2, in der zweiten mit C_6, C_2, H, C_6 usw. Will man diese Vorstellung graphisch darstellen, so kann dies nur durch zwei Formelbilder geschehen. Sie stellen Grenzzustände dar, zwischen denen die Oszillationen stattfinden:





[1]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 77.

Nach dieser Auffassung kann natürlich kein Unterschied zwischen den zwei Orthostellungen 1,2 und 1,6 vorhanden sein.

Der Umstand, welcher vielleicht mehr als irgend ein anderer zugunsten der Kekuléschen Formel sprach, war das Entstehen von Additionsprodukten. Benzol und seine Derivate erwiesen das Vermögen, sich additionell mit zwei, vier und sechs einwertigen Atomen (Halogenen, Wasserstoff) zu verbinden, welches Verhalten sich leicht und natürlich aus dem Vorhandensein der drei doppelten Bindungen erklären ließ. Allerdings fand die Addition hier nicht ebenso leicht statt wie bei den gewöhnlichen ungesättigten Verbindungen, und andererseits zeigten die Additionsprodukte große Neigung, wieder in die ursprünglichen Benzolderivate überzugehen aber dies könnte, wie Graebe hervorhebt, darauf beruhen, „daß die Art der Lagerung der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern einen stabileren Charakter trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte". Und Kekulé betonte, daß sowohl Ladenburgs als die anderen Benzolformeln, in denen keine Doppelbindungen angenommen werden, „zu der Annahme führen müssen, daß einfach gebundene Kohlenstoffatome sich durch derartige Reaktionen zu lösen imstande seien, wofür bis jetzt kein Beispiel bekannt ist".

Ladenburg gab zu, daß durch die neue Hypothese von Kekulé der von ihm gemachte Einwand gegen die Kekulésche Benzolformel beseitigt werde, fand es aber bedenklich, für dieselbe Verbindung zwei Formeln gelten zu lassen. „Die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unserer Anschauung, wird hierdurch aufgegeben." Michaelis hat aus physikalischen Gründen die Oszillationshypothese von Kekulé als unwahrscheinlich betrachtet.

Der weiteren Entwickelung der Kontroverse über die Formeln von Kekulé und Ladenburg können wir hier nicht ausführlich folgen. Sie führte auch anfangs zu keiner Entscheidung, und die meisten Chemiker begnügten sich mit der Auffassung von dem Benzolkern als einem symmetrischen Kohlenstoffsechsring, ohne Rücksicht auf die innere Bindungsweise der Kohlenstoffatome. Die Prismenformel, welche übrigens in guter Übereinstimmung mit den Isomerieverhältnissen der Benzolderivate und den Synthesen des Benzols stand, erhielt eine vorübergehende Stütze in der Beobachtung von Barth, daß das Brenzkatechin bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine Säure $C_4H_4O_7$ übergeht, die als Carboxytartronsäure, $HO.C(CO_2H)_3$, betrachtet wurde, und in

der also ein Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß auch im Benzol wenigstens ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist, ein Schluß, welcher wohl mit der Prismenformel, nicht aber mit der Kekuléschen Formel in Übereinstimmung ist. Kekulé bewies aber, daß die Säure nicht Carboxytartronsäure, sondern Dioxyweinsäure ist, wodurch das Argument hinfällig wurde. Von späteren diesbezüglichen Untersuchungen wollen wir nur die von Doebner (1891) durchgeführte Oxydation des Phenols mit Permanganat zu Weinsäure und Oxalsäure hier erwähnen. Dieser Befund lieferte eine „unverkennbare Bestätigung" der Kekuléschen Formel, da sie die vollkommene Analogie der Spaltung der ungesättigten Säuren mit mehreren Doppelbindungen durch Permanganat darbot. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Spaltungen der Benzolderivate durch Chlor (Zincke, Hantzsch, 1889—1890), sowie durch starke Reduktion (Einhorn, Willstätter, Merling, Vorländer, 1895).

Auch die thermochemischen Daten schienen anfangs zugunsten der Prismenformel zu sprechen. Thomsen zog (1880) aus seinen Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Benzols und der Benzolderivate den Schluß, daß „die sechs Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen miteinander geknüpft sind, und daß die bisherige Annahme einer Konstitution des Benzols mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen nicht mit der Erfahrung übereinstimmt". Später hat er seine Meinung hierüber geändert. Die Resultate der Untersuchungen Stohmanns über die Verbrennungswärme der aromatischen Verbindungen und ihrer Hydrierungsprodukte wurden von ihm als Argument gegen die Kekulésche Formel betrachtet. Brühl aber zeigte, daß sie keineswegs so gedeutet werden müssen, und daß sie mit der Annahme von drei Doppelbindungen wohl vereinbar waren, wie auch die übrigen physikalischen Eigenschaften der Benzolderivate, speziell die Molekularrefraktion, entschieden für diese Annahme sprechen.

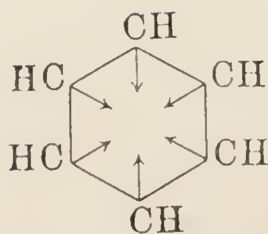
Daß die Ladenburgsche Prismenformel nicht allgemein Eingang und Anwendung fand, lag indessen hauptsächlich in der Schwierigkeit, mittels derselben die Bildung der Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen (Naphtalin, Phenanthren usw.) zu formulieren, und in der Unmöglichkeit, durch dieselbe die Übergänge von der Benzol- in die Hexamethylenreihe befriedigend zu veranschaulichen.

An der schon erwähnten Kekulé-Feier im Jahre 1890 konnte Baeyer in seiner Übersicht über die Entwickelung der Benzoltheorie konstatieren, „daß die Prismenformel trotz ihrer eleganten Form zu verwerfen ist". Zu diesem bestimmten Schlusse hatten namentlich die überaus wichtigen Untersuchungen Baeyers über die hydrierten Benzolderivate und speziell über die hydrierten Phtalsäuren, welche in den Jahren 1888—1890 unter dem Titel „Über die Konstitution des Benzols" veröffentlicht wurden, geführt. Die Konstitution der bei der Hydrierung erhaltenen Säuren war mit der Ladenburgschen Formel unvereinbar.

Immerhin hat diese Formel, welche in der Entwickelung der Theorie der aromatischen Verbindungen eine wichtige Rolle gespielt hat, eine historische Bedeutung auch in der Hinsicht gehabt, daß sie die erste sterische Formel einer komplizierten organischen Verbindung war und dazu beitrug, die Chemiker mit sterischen Betrachtungen vertraut zu machen.

Inzwischen hatte Claus (1882) seine Diagonalformel in einer Weise interpretiert, durch welche die Widersprüche mit dem Isomeriegesetz (s. S. 315) fielen. Er nahm nämlich an, daß die sechs Bindungen der Kohlenstoffatome, welche durch die Peripherie des Sechsringes dargestellt werden, mit den drei Diagonalbindungen nicht gleichwertig seien. Er nennt diese Bindungen „zentrale Bindungen" und bemerkt, „daß sie nicht mit den gewöhnlichen einfachen Bindungen zusammenfallen und überhaupt in den einfacheren Kohlenstoffverbindungen der fetten Reihe gar keine Analogie haben". Durch das Vorhandensein derselben würden das Additionsvermögen und die Additionsprodukte der Benzolderivate eine einfache Erklärung erhalten, und in dieser Hinsicht war sie offenbar der Ladenburgschen Formel überlegen.

Als eine Modifikation der in diesem Sinne gefaßten Clausschen Formel kann die von Armstrong[1]) und von Baeyer[2]) aufgestellte „zentrische Formel"



angesehen werden. Wie oben erwähnt wurde, führten die Untersuchungen von Baeyer zur definitiven Verwerfung der Prismen-

[1]) Journ. chem. Soc. **51**, 284.
[2]) Ann. d. Chem. **245**, 121.

formel. Andererseits fand er auch die Kekuléschen Schemata mit gewöhnlichen Doppelbindungen nicht befriedigend, namentlich weil der Benzolkern von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, wie sonst alle ungesättigten Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten. Dies führte ihn zu der zentrischen Formel, welche von der Clausschen Formel dadurch abweicht, daß sie keine zentralen Bindungen enthält, sondern sechs freie Valenzen, die sich symmetrisch gegen das Innere des Kernes richten. Er fand jedoch bei seinen weiteren Untersuchungen, daß der betreffende Einwand gegen die Kekulésche Theorie fortfällt und deswegen, sagt er, „vermag ich nicht mehr in der zentrischen Formel einen besseren Ausdruck für die bei der Reduktion der Terephtalsäure beobachteten Tatsachen zu erblicken“. In seinem schon erwähnten Vortrag bei der Kekulé-Feier will er die beiden Formeln, die zentrische und die Kekulésche, als verschiedene Grenzzustände des „idealen Benzols“ gelten lassen. Später formulierte er seine Ansicht so, daß „der Benzolkern in zwei Zuständen existieren könne, die als tautomer zu betrachten seien, in dem Sinne, daß jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukomme“. Als in dieser Hinsicht verschieden konstituierte Verbindungen betrachtete er z. B. einerseits Benzol, andererseits Phtalsäure. Gegen diese Auffassung trat Brühl auf. Nach seiner Ansicht wird sie „durch das spektrometrische Verhalten nach allen bisherigen Erfahrungen auf das bündigste widerlegt“. Wir kommen auf die betreffenden Untersuchungen Baeyers noch zurück.

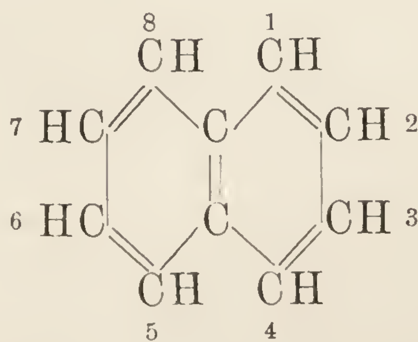
XV.

Konstitution des Naphtalins, Anthracens, Phenanthrens, Pyridins und Chinolins.

„Die Erfahrung hat bestätigt, daß die ringförmigen Gebilde in der organischen Natur die größte Bedeutung haben. Sie hat gelehrt, daß unter der unendlichen Zahl von Kombinationen gerade die einfachen, dem Benzol ähnlichen Ringe durch ihre Beständigkeit sich auszeichnen."

Baeyer.

Bei den Forschungen, welche die Ermittelung der Konstitution der Substitutionsprodukte des Benzols zum Zwecke hatten, spielte, wie aus der obigen Darstellung hervorgeht, auch das Naphtalin eine Rolle. Daß dieser Kohlenwasserstoff in naher Beziehung zum Benzol steht, war schon früh erkannt worden. Erlenmeyer drückte diese Beziehung durch die schon erwähnte Formel aus (1866), nach der dasselbe zwei Benzolkerne enthält, die zwei gemeinsame Kohlenstoffatome enthalten:

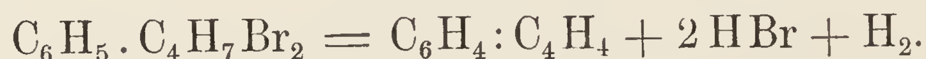


Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde von Graebe[1]) (1868) experimentell bewiesen, indem er zeigte, daß man Phtalsäure „in zweierlei Art aus dem Naphtalin", nämlich durch Zerstörung des einen oder anderen Kernes erhalten kann. Zu diesem Versuch eignete sich das Naphtalin selbst nicht, da man kein Mittel hat, die beiden Gruppen voneinander zu unterscheiden, sondern der eine Kern muß durch Substitution markiert werden. Er erhielt aus dem Dichlornaphtochinon bei der Oxydation die Phtalsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 1.

selbst, während das aus demselben gewonnene Pentachlornaphtalin Tetrachlorphtalsäure lieferte. In dem einen Falle war also die eine Hälfte, in dem anderen die andere Hälfte des Moleküls zerstört worden, und in beiden Fällen blieb ein Benzolkern zurück. „Hiermit ist“, sagt Graebe, „der Beweis geliefert, daß im Naphtalin zwei Benzolkerne angenommen werden müssen, und man kann sich leicht überzeugen, daß nur obige Strukturformel dieser Bedingung entspricht.“ An diesen Beweis haben sich dann verschiedene andere ähnliche angereiht, die von Atterberg und Widman, sowie von Reverdin und Nölting[1]) gegeben wurden. Die letztgenannten fanden (1880), daß Mononitronaphtalin bei der Oxydation Nitrophtalsäure liefert, während das durch Reduktion erhaltene Amidonaphtalin Phtalsäure gibt. Dieser Beweis, daß das Naphtalin zwei Benzolkerne enthält, war noch einfacher als der von Graebe.

Auch die Naphtalinsynthesen bestätigen diese Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs. Aronheim stellte es dar (1873), indem er den Dampf von Phenylbutylenbromid über glühenden Kalk leitete:



$$C_6H_5 . C_4H_7Br_2 = C_6H_4 : C_4H_4 + 2\,HBr + H_2.$$

Theoretisch interessant waren die Synthesen von Baeyer und Perkin jun.: Erhitzen von o-Xylylenbromid mit der Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters, sowie die von v. Pechmann: Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylacetessigester, die zunächst zu hydrierten Naphtalincarbonsäuren führten, welche dann leicht in Naphtalin verwandelt werden konnten.

Die Erlenmeyer-Graebesche Formel schließt sich der Kekuléschen Benzolformel an. Es ist natürlich, daß auch geprüft wurde, ob die Ladenburgsche Prismenformel geeignet wäre, ein Bild von der Konstitution des Naphtalins zu geben. Es ließ sich zwar eine Lösung finden (Wegscheider), aber die Formulierung gelingt lange nicht so leicht und elegant, wie bei Anwendung des Kekuléschen Schemas, und zwar deshalb, weil die Kohlenstoffatome in Orthostellung, also die gemeinsamen Kohlenstoffatome in Naphtalin, nach der Prismenformel nicht direkt miteinander in Verbindung stehen. Dagegen war natürlich die Annahme von

---

[1]) Reverdin und Nölting, Konstitution des Naphtalins. Genf 1880.

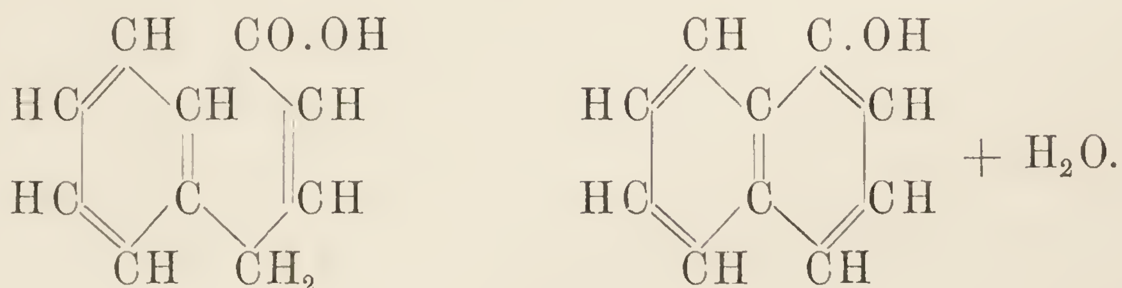
zentrischen Valenzen, wie sie in der Benzolformel von Armstrong und Baeyer zum Ausdruck kommt, auch hier durchführbar.

Von Benzol unterscheidet sich Naphtalin dadurch, daß seine Monosubstitutionsderivate in zwei Formen vorkommen, die als α- und β-Verbindungen unterschieden werden (Merz, 1868). Dieses Verhalten steht mit der angeführten Konstitution des Naphtalins in vollem Einklang. Diese beiden Stellungen sind $1 = 4 = 5 = 8$ und $2 = 3 = 6 = 7$ (s. Formel, S. 321). Daß den erstgenannten die α-Verbindungen zukommen, wurde in verschiedener Weise klargelegt. Phtalsäure liefert bei der Nitrierung zwei isomere Nitrophtalsäuren. Die Konstitution derselben war als



$$C_6H_3(C\overset{1}{O}_2H)(C\overset{2}{O}_2H)\overset{3}{N}O_2 \text{ und } C_6H_3(C\overset{1}{O}_2H)(C\overset{2}{O}_2H)\overset{4}{N}O_2$$

festgestellt. Die erstgenannte bildet sich auch bei Oxydation des α-Nitronaphtalins (Guareschi, 1877), woraus sich die Stellung 1 für die Nitrogruppe in dem α-Nitronaphtalin ergibt, d. h. die α-Stellung ist die, welche sich neben den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen befindet. Dasselbe ergab sich auch aus der von Fittig und Erdmann durchgeführten Synthese des α-Naphtols, welches Fittig und Erdmann (1885) beim Erhitzen von Phenylisocrotonsäure erhielten:



„Es kann wohl", sagen Fittig und Erdmann, „diese interessante Naphtolbildung als eine Bestätigung der heute fast allgemein angenommenen Formel des Naphtalins dienen. Sie ist jedenfalls einfacher, glatter und verständlicher als alle bis jetzt bekannten Übergänge vom Benzol zu Naphtalin, zugleich aber wird durch sie ein neuer Beweis dafür geliefert, daß die α-Wasserstoffatome des Naphtalins mit den der Verbindungsstelle benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind."

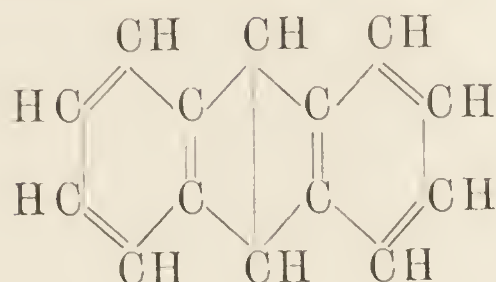
Daß die α-Stellung und demnach auch die β-Stellung viermal vorkommt, wurde von Liebermann und Atterberg experimentell bewiesen.

Bei den disubstituierten Naphtalinen gestalten sich die Stellungsverhältnisse natürlich viel komplizierter als bei den Benzolderivaten. Wenn die beiden Substituenten unter sich gleich sind, sind 10, wenn ungleich 14 verschiedene Formen möglich. Auch hier hat sich die Richtigkeit der Theorie bewährt. Um die hierher gehörigen Verbindungen zu gewinnen, waren mehrere Forscher tätig, wie Cleve, Atterberg, Liebermann, Meldola, Erdmann u. a. Die ersten Versuche, Konstitutionsbestimmungen hier auszuführen, gründeten sich größtenteils auf Schlüsse aus der Analogie mit Benzolderivaten, die jedoch oft irreführten. Die sichere Feststellung der Konstitution einer großen Anzahl dieser Substitutionsprodukte verdanken wir vor allem Erdmann (1888). Er schlug folgenden Weg ein. In den Naphtylaminsulfosäuren, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$, wurde einmal die Sulfogruppe, das andere Mal die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt, und so gelangte er entweder zu α- oder β-Naphtylamin bzw. α- oder β-Naphtalinsulfosäure. Die Naphtylaminsulfosäuren, in denen die Stellung so ermittelt war, wurden in Dichlornaphtaline, Naphtolsulfosäuren, Dioxynaphtaline usw. übergeführt. Die Oxydation usw. zu Phtalsäure oder substituierte Phtalsäuren entschied, ob die Substituenten sich in einem oder in verschiedenen Kernen befinden. Auch die direkte Synthese kam hier zur Anwendung.

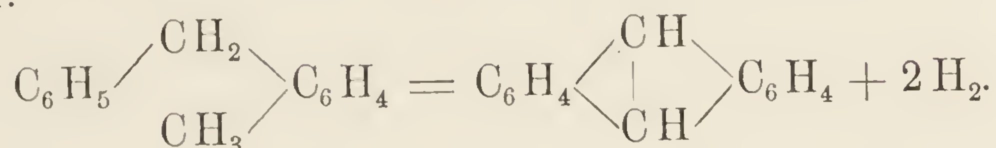
In dem Naphtalin gibt es bei der Disubstitution eine Stellung, die keine Analogie bei den Benzolderivaten hat, nämlich 1,8 oder 4,5. Die Verbindungen, in denen die Substituenten diese Stellung einnehmen, zeigen ein sehr eigentümliches Verhalten und können in vielen Stücken den Orthoverbindungen an die Seite gestellt werden. Bamberger und Philip haben für diese Stellung das Präfix „Peri“ eingeführt (1887).

Ein anderer kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoff, der schon früh (1832) im Steinkohlenteer aufgefunden wurde, war das Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Limpricht fand (1866), daß dieser Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° gebildet wird, woraus hervorging, daß auch er in Beziehung zu Benzol steht. Ein erhöhtes Interesse kam diesem Kohlenwasserstoff zu, als Graebe und Liebermann ihn im Jahre 1868 aus dem Farbstoff Alizarin beim Erhitzen mit Zinkstaub erhielten und kurz nachher umgekehrt das Alizarin aus Anthracen synthetisch aufbauen konnten. Der Kohlenwasserstoff wurde nun in verschiedener Weise synthetisch gewonnen und die eine der von

den genannten Forschern als wahrscheinlich aufgestellten Konstitutionsformeln bestätigt:

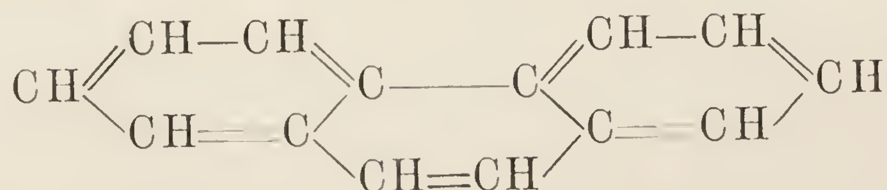


So erhielten Behr und van Dorp (1872) das Anthracen aus o-Benzyltoluol durch Überleiten seines Dampfes über erhitztes Bleioxyd:



Daß es die zwei Kohlenstoffatome, die die beiden Benzolkerne verknüpfen, in der Orthostellung enthält, ergab sich aus seiner Bildung durch Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (Jackson und White, 1879), und daß die genannten Kohlenstoffatome direkt miteinander verbunden sind (Parabindung), konnte man daraus schließen, daß Anthracen auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Acetylentetrabromid entsteht (Anschütz, 1886).

Im Jahre 1873 isolierten Fittig und Ostermayer aus dem Steinkohlenteer einen mit dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, welchen sie Phenanthren nannten, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Dieser wurde zu gleicher Zeit von Graebe und Glaser entdeckt, die ihn auch beim Durchleiten von Toluol durch ein glühendes Rohr erhielten. Durch eine zusammenhängende Reihe von Oxydations- und Umwandlungsprodukten konnten die erstgenannten Forscher die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs zu



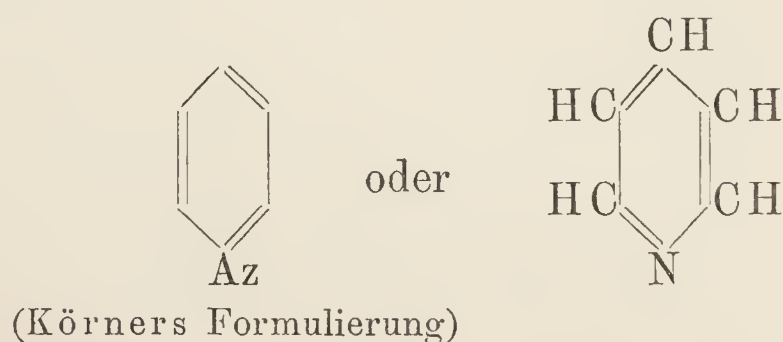
entwickeln.

Die Konstitution des Pyrens, $C_{16}H_{10}$, welches gleichfalls in Steinkohlenteer vorkommt und von Graebe näher untersucht wurde, stellten Bamberger und Philip (1887) fest. Sie erkannten es als ein aus vier kondensierten Benzolkernen bestehendes Ringsystem.

Auch die Untersuchungen über diese Kohlenwasserstoffe, welche, wie das Benzol, pyrogen entstehen, und Stammsubstanzen besonderer Körpergruppen sind, haben zur Befestigung der Benzoltheoric und speziell der Kekuléschen Benzolformel, die sich hier leicht anpassen läßt, beigetragen.

Zur selben Zeit mit dem Benzolproblem wurde auch eine andere gleichartige Frage diskutiert, nämlich die über die Konstitution des Pyridins und Chinolins. Wir haben schon die von Anderson entdeckten Pyridinbasen erwähnt, welche eine homologe Reihe bildeten und sich als tertiäre Basen verhielten. Noch in den sechziger Jahren waren diese Basen und ihre Derivate nur wenig untersucht, aber man hatte, wohl wegen ihrer Beständigkeit und ihrer Bildung bei der trockenen Destillation, das Gefühl, daß sie den Benzolderivaten an die Seite gestellt werden könnten und daß sie sich aus Pyridin, C_5H_5N, als Stammsubstanz herleiten ließen, wie die aromatischen Verbindungen aus Benzol.

Körner hat schon 1869 die kühne Idee ausgesprochen, daß das Pyridin dem Benzol ähnlich konstituiert wäre. Diese Ansicht („une idée, qui ne me paraît pas sans interêt“) teilte er Cannizaro brieflich mit, und dieser hat den Brief der Akademie von Palermo vorgelegt. Nach Körner sollte sich das Pyridin von Benzol nur dadurch unterscheiden, daß in die ringförmige Verkettung ein Stickstoffatom statt einer der dreiwertigen Gruppen CH eingetreten ist:

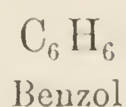


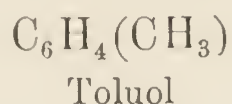
(Körners Formulierung)

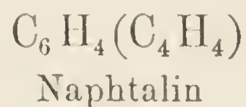
Körners Mitteilung wurde in keiner Zeitschrift publiziert, und seine Idee wurde erst im folgenden Jahre durch ein Zitat von Baeyer bekannt.

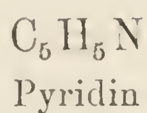
Unabhängig von Körner hat Dewar 1871 dieselbe Hypothese aufgestellt. Er hatte durch Oxydation des Lutidins eine Pyridindicarbonsäure erhalten. Die Analogie dieser Reaktion mit dem Übergang der Xylole in Phtalsäuren fiel ihm auf und ebenso, daß die Beziehungen zwischen Pyridin und Chinolin denen zwischen Benzol und Naphtalin ähnlich waren. Er betrachtete deswegen

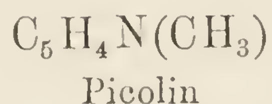
die mit dem Pyridin homologen Basen als Methylpyridine und das Chinolin als ein dem Naphtalin entsprechendes Pyridinderivat:

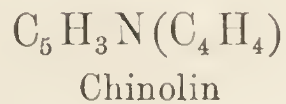






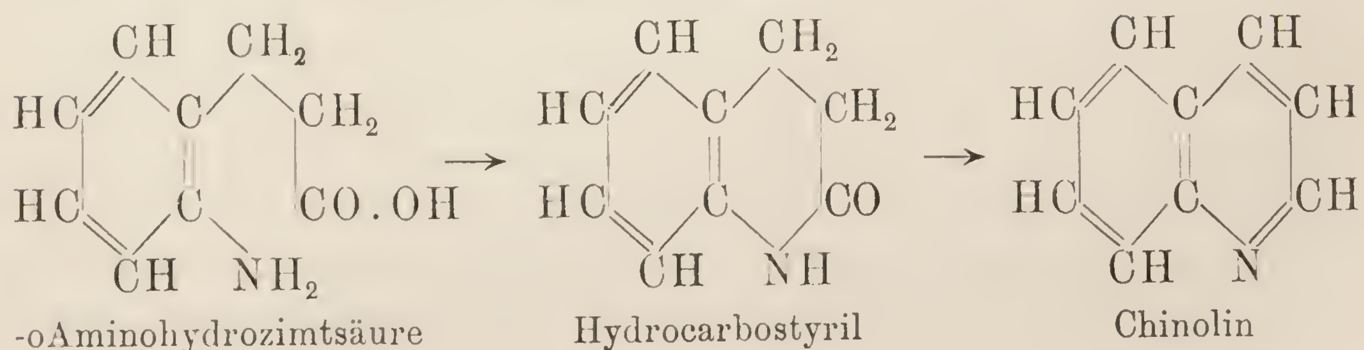






Die Beständigkeit des Pyridins gegenüber Reagenzien ließ ihn weiter vermuten, daß dieses analog dem Benzol konstituiert sei, d. h. daß die Atome auch hier eine geschlossene Kette bilden und symmetrisch angeordnet sind. Er stellte genau dieselbe Formel wie Körner für das Pyridin auf, doch hebt er hervor, daß sie ganz hypothetisch sei und daß es außerdem recht gewagt wäre, in solchen Fällen nur nach Analogien zu schließen. Die weiteren Forschungen auf diesem Gebiete ergaben, daß Dewar richtig vermutet hatte. Die oben angeführte Formel wird gewöhnlich als die Körnersche bezeichnet. Sie könnte mit gleichem Rechte Dewars Namen tragen, denn Körners Hypothese war zu dieser Zeit nicht allgemein bekannt.

Die Reaktionen, welche zur Bildung des Pyridins führten, waren nicht geeignet, in einfacher und unzweideutiger Weise die Natur desselben festzustellen. Es waren zunächst die Synthesen des Chinolins, welche in dieser Hinsicht Bedeutung erhielten. Nach Körners und Dewars Auffassung war das Chinolin ein Naphtalin, in welchem ein Stickstoffatom die Funktionen einer CH-Gruppe übernommen hat. Aronheim hatte das Naphtalin pyrogen aus Phenylbutylen erhalten. Königs zeigte nun (1879), daß Chinolin unter gleichen Umständen aus Allylanilin gebildet wird. Noch beweisender war die im selben Jahre von Baeyer durchgeführte Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril, das Anhydrid der o-Aminohydrozimtsäure. Dasselbe gab nämlich bei Einwirkung von Phosphorchlorid ein Dichlorchinolin, welches durch Reduktion in Chinolin verwandelt wurde:

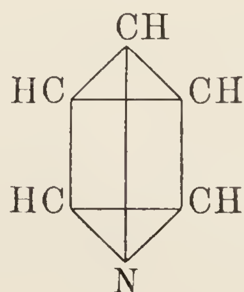


-oAminohydrozimtsäure Hydrocarbostyril Chinolin

Nun hatten aber kurz vorher Hoogewerff und van Dorp sowie Königs durch Oxydation des Chinolins die Chinolinsäure, eine Pyridindicarbonsäure, erhalten, welche Reaktion vollkommen der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin entspricht. Man konnte also annehmen, daß in Pyridin die eine, die stickstoffhaltige Hälfte des Chinolins unverändert vorhanden war, woraus ihre Konstitution hervorging.

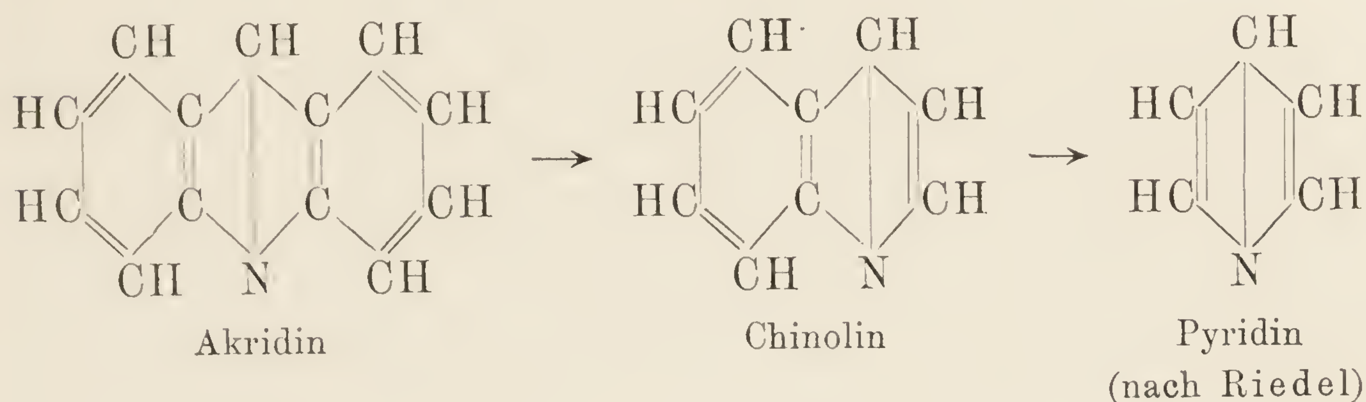
Die angegebene Formel des Pyridins stand mit dem Verhalten desselben in guter Übereinstimmung. Sie erklärte die tertiäre Natur des Stickstoffatoms in Pyridin und die Beständigkeit der Pyridinbasen. Daß im Pyridin eine fortlaufende Kette, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehend, vorkommen muß, zeigte die Bildung des Pyridins durch Oxydation des Piperidins (Königs), welches seinerseits aus dem Pentamethylendiamin, $NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$, durch Ammoniakabspaltung und Ringschließung gewonnen wurde (Ladenburg, 1885).

Die Körner-Dewarsche Pyridinformel war der Kekuléschen Benzolformel nachgebildet; es hat aber nicht an Versuchen gefehlt, dem Pyridin auch die anderen Benzolformeln anzupassen. Auf Grund der Untersuchung eines Chlorpyridins, welches synthetisch aus Pyrrolkalium und Chloroform erhalten wurde, sprachen Ciamician und Dennstedt (1881) die Ansicht aus, dem Pyridin würde folgende, der Ladenburgschen Prismenformel entsprechende Formel zukommen:



Zu der Vermutung, der Stickstoff müsse im Pyridinmolekül mit drei Kohlenstoffatomen in Bindung stehen, gelangten auch Lieben und Haitinger gelegentlich der Untersuchung der Ammonchelidonsäure, sowie Riedel auf Grund seiner Untersuchungen über β-Äthylchinolin und Akridin. Der letztgenannte kam jedoch zu einer anderen Formulierung. Durch Oxydation des aus Äthylhydrocarbostyril gewonnenen β-Äthylchinolins erhielt er die β-Chinolincarbonsäure, die sich als identisch erwies mit einer von Caro und Graebe aus Akridin erhaltenen Säure. Diese ließ sich nun durch weitere Oxydation in Pyridintricarbonsäure über-

führen, welche beim Erhitzen mit Kalk Pyridin lieferte. Ein Abbau des Akridins zu Pyridin konnte also durchgeführt werden. Riedel faßte das Akridin als Anthracen auf, in dem eine der mittleren CH-Gruppen durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, welche Auffassung durch die kurz nachher erfolgte Synthese desselben von Bernthsen und Bender aus Formyldiphenylamin, $C_6H_5\diagdown\overset{HCO}{N}\diagup C_6H_5$, bekräftigt wurde (1883). Eine ähnliche Atomverkettung schien nun in Chinolin und Pyridin annehmbar:



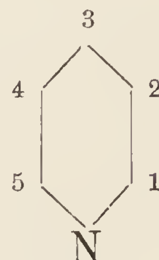
Akridin Chinolin Pyridin (nach Riedel)

Diese Schlußfolgerung ist aber, wie Bernthsen und Bender hervorheben, keine bindende, denn eine Umlagerung in die „möglicherweise beständigere, dem Kekuléschen Benzolschema entsprechende Gruppierung“ wäre keineswegs ausgeschlossen. Auch Hantzsch (1884) trat zugunsten der Riedelschen Formel auf, sie hat sich aber nicht eingebürgert. Die Körner-Dewarsche Formel war nicht nur geläufiger, sondern hat sich als den Tatsachen besser entsprechend erwiesen. Für dieselbe äußerte sich auch Kekulé.

Auch eine dem Benzolschema von Armstrong und Baeyer entsprechende „zentrische“ Formel für Pyridin (und Chinolin) ist in Betracht gekommen, die von Bamberger (1891) aufgestellt und besonders von v. Pechmann befürwortet wurde.

Die Isomerieverhältnisse bei den Pyridinderivaten wurden schon früh Gegenstand der Untersuchungen und Betrachtungen, obgleich sie für die Konstitutionsfrage des Pyridins nicht die gleiche Rolle gespielt haben, wie die Isomerien in der Benzolreihe für das Benzolproblem. Wie theoretisch aus der Formel des Pyridins vorauszusehen war, mußten hier schon bei Monosubstitution Isomerien auftreten. Das Pyridin selbst kann nämlich als ein monosubstituiertes Benzol aufgefaßt werden, und von dessen

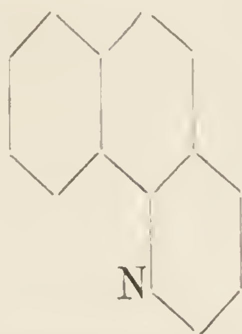
Monosubstitutionsderivaten waren also drei den Ortho-, Meta- und Paraderivaten des Benzols entsprechende isomere Verbindungen vorauszusehen, nämlich mit den Substituenten in den Stellungen 1 oder 5, 2 oder 4 und 3:



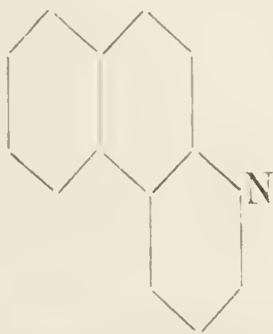
Diese Voraussetzung wurde von der Erfahrung bekräftigt, zunächst an den Pyridinmonocarbonsäuren. Schon 1867 hatte Huber durch Oxydation des Nikotins eine Säure, Nikotinsäure, erhalten, die sich als Pyridinmonocarbonsäure herausstellte. Weidel isolierte (1879) aus den Oxydationsprodukten des Teerölpikolins zwei Pyridinmonocarbonsäuren, die genannte Nikotinsäure und die Pikolinsäure. Unter Hinweis auf die Formel Körners sagte er die Existenz einer dritten Säure voraus. Kurz nachher teilte Skraup mit, daß er die fehlende Verbindung durch Kohlensäureabspaltung aus der Carbocinchomeronsäure erhalten habe, und bald darauf gewann man diese Säure, welche Isonikotinsäure genannt wurde, auch durch Oxydation einiger Pyridinhomologen.

Wie in der Benzolreihe die Phtalsäuren, waren es in der Pyridingruppe die obenerwähnten Monocarbonsäuren, welche die Grundlage für die Ortsbestimmung bildeten. Diese verdanken wir Skraup und Ladenburg. Schon aus einem Vergleich mit den drei Amidobenzoesäuren in bezug auf Schmelzpunkt und hinsichtlich der Kohlendioxydabspaltung zog Skraup (1880) den Schluß, daß die Pikolinsäure die Ortho- oder α-Verbindung, die Nikotinsäure die Meta- oder β-Verbindung und die Isonikotinsäure die Para- oder γ-Verbindung seien. Eine von chemischen Standpunkt einwandfreie Beweisführung für die Konstitution dieser drei Säuren führten Skraup und Cobenzl im Jahre 1883 aus. Sie gingen von den zwei Naphtochinolinen aus (α- und β-), welche nach der Skraupschen Synthese (Erwärmen mit Glycerin und Schwefelsäure) aus den beiden Naphtylaminen gewonnen waren. Ihre Konstitution ergibt sich aus dieser Synthese. Sie ließen sich durch Oxydation in zwei Phenylpyridindicarbonsäuren überführen, welche beim Erhitzen α- bzw. β-Phenylpyridin lieferten. Durch

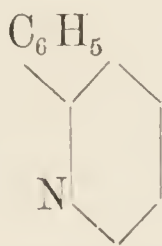
weitere Oxydation gingen die Phenylpyridine in Pikolinsäure bzw. Nikotinsäure über:



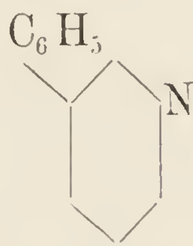
α-Naphtochinolin



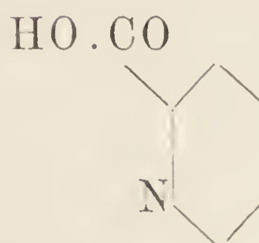
β-Naphtochinolin



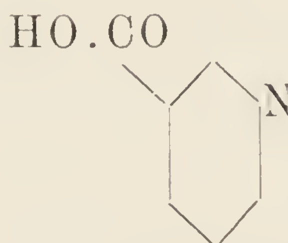
α-Phenylpyridin



β-Phenylpyridin



Pikolinsäure



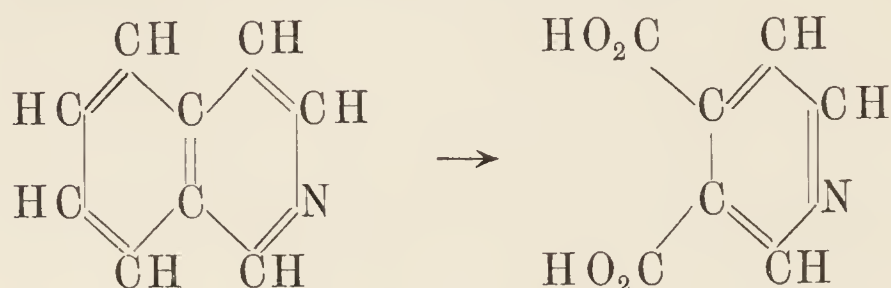
Nikotinsäure

Die aus α-Naphtochinolin entstehende Säure erwies sich also mit der Pikolinsäure als identisch, die aus β-Naphtochinon mit der Nikotinsäure, folglich ist die erstere die α-Verbindung, letztere die β-Verbindung. Für die Isonikotinsäure blieb dann die dritte Möglichkeit, die γ-Stellung, übrig. Im folgenden Jahre wurde von Hantzsch das dritte Phenylpyridin gewonnen. Es lieferte, wie erwartet, bei der Oxydation die Isonikotinsäure.

Durch das Studium der sechs verschiedenen Pyridindicarbonsäuren (Dipikolinsäure, Chinolinsäure, Lutidinsäure, Dinikotinsäure, Cinchomeronsäure und Isocinchomeronsäure), ihrer Bildung und ihres Zerfalls in Monocarbonsäuren beim Erhitzen konnte Ladenburg (1885) Schlüsse in bezug auf die Stellung der Carboxyle ziehen, welche den Skraupschen Befund bestätigten und zugleich die Konstitution dieser Dicarbonsäuren klarstellten. Auf diese Grundlage wurden dann die weiteren Konstitutionsbestimmungen bei isomeren Pyridinderivaten gebaut.

In der Chinolinreihe wurde schon früh durch die Synthesen von Skraup, Friedländer, Doebner und v. Miller Derivate erhalten, in welchen die Stellung der Substituenten festgestellt war.

Als einen Bestandteil des Rohchinolins entdeckten Hoogewerff und van Dorp im Jahre 1885 ein isomeres Chinolin, das Isochinolin. Durch Oxydation dieser Base erhielten sie neben Phtalsäure β, γ-Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure), woraus sich die β-Stellung des Stickstoffatoms ergab:



Diese Konstitution der neuen Base wurde durch verschiedene synthetische Darstellungsweisen derselben bestätigt. Die erste Synthese des Isochinolins aus Homophtalimid, welches mit Phosphorpentachlorid in Dichlorisochinolin übergeht, das bei der Reduktion Isochinolin liefert, wurde von Gabriel (1886) ausgeführt, und kurz nachher stellte es Le Blanc dar durch direkte Reduktion des Homophtalimids. Wie es beim Pyridin und Chinolin der Fall ist, ist auch das Isochinolin, wie sich später herausstellte, eine Stammsubstanz verschiedener Alkaloide (Opiumalkaloide u. a.).

Den Chinolinverbindungen schließen sich die Akridinverbindungen an, welche zum Anthracen in gleicher Beziehung stehen, wie Chinolin zum Naphtalin. Das Akridin selbst wurde 1870 von Graebe und Caro in Rohanthracen entdeckt. Die erste Synthese desselben gelang Bernthsen, der es (1884) beim Erhitzen von Formyldiphenylamin mit Zinnchlorid erhielt (s. S. 329).

Die Existenz und Zusammensetzung der Chinolin- und Akridinverbindungen waren geeignet, die Analogie zwischen Benzol und Pyridin scharf hervortreten zu lassen.

XVI.

Die stereochemische Anschauungsweise. Pasteurs Untersuchungen über optische Aktivität. Van 't Hoffs u. Le Bels Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Opposition gegen dieselbe. Weiterentwickelung der Stereochemie bis Ende der achtziger Jahre. Betrachtungen von Baeyer und Wislicenus.

„Der Widerspruch mit den Tatsachen, in welchen man gerät, wenn man die Atome als in einer Ebene gelegen betrachtet, liegt auf der Hand. Es erscheint deshalb eine Reform der herrschenden Ansichten, zunächst für die Kohlenstoffverbindungen, wünschenswert."
Van 't Hoff.

In dem ganzen Streben, die innere Zusammensetzung der chemischen und vor allem der organischen Verbindungen zu erforschen, in welches die Strukturtheorie mündete, lag natürlich die Voraussetzung, daß die Atome im Molekül sich in einer gewissen Stabilität befinden, daß sie im gewissen Grade einander gegenüber fixiert sind. Dumas erklärte die Substitutionserscheinungen, indem er das Molekül mit einem Gebäude verglich, in dem ein Stein durch einen anderen ersetzt werden kann „und dennoch seine Gestalt und seine allgemeinen Eigenschaften behält". Als Butlerow den Begriff „chemische Struktur" einführte, verstand er damit nur den Ausdruck für die chemische Zusammengehörigkeit der Atome im Molekül, welche in einen gewissen Gegensatz zu der mechanischen Struktur, „der mechanischen Lage der Atome im Inneren des Moleküls", gestellt wurde. „Es scheint sehr natürlich," sagt er, „daß die Chemie, welche mit den Körpern nur im Zustande ihrer Verwandlungen zu tun hat, unmächtig ist, solange die physikalischen Untersuchungen nicht zu Hülfe gekommen sind, über diese mechanische Struktur Auskunft zu geben." „Aber es wird", fügt er hinzu, „schwerlich jemand behaupten, daß es uns auch künftig unzugänglich bleiben sollte." In derselben Weise hatte sich auch Kekulé

ausgesprochen und hervorgehoben, daß die „Lagerung der Atome" in einer Verbindung nicht durch das Studium ihrer Metamorphosen ermittelt werden konnte.

Spekulationen über die geometrische Gestaltung der Moleküle fehlten auch früher keineswegs. Für gewisse Fälle hatte schon Wollaston versucht, eine „geometrische Vorstellung der relativen Anordnung der elementaren Atome in allen drei Dimensionen des körperlichen Raumes zu bilden". Laurent hatte, wie schon erwähnt, seine Kerntheorie mit gewissen räumlichen Vorstellungen verbunden, und Gmelin (1848), der diese Theorie bei den organischen Verbindungen systematisch durchführte, gab sich auch Spekulationen über die räumliche Lagerung der Atome, ihre Annäherung und Entfernung voneinander, hin. Er meinte, „daß es von größter Wichtigkeit wäre, diese (räumliche) Stellung, soweit es geht, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, sofern hierdurch vielleicht mehr Licht über die Kristallform, Isomerie und andere Verhältnisse gewonnen werden würde". Alle solche Betrachtungen waren jedoch rein spekulativer Art ohne einen festen Ausgangspunkt in der Kenntnis der tatsächlich bestehenden Verhältnisse. Das Vorhandensein der Strukturchemie war eine unumgängliche Vorbedingung für die Aufstellung und die Lösung der Aufgaben der Stereochemie, d. h. für die Versuche, die räumlichen Beziehungen der Atome im Molekül klarzulegen. Ein bestimmter Ausgangspunkt für solche räumlichen Betrachtungen wurde in der optischen Aktivität und der mit derselben zusammenhängenden Isomerie gefunden.

Die optische Aktivität, Drehung der Polarisationsebene, war seit langem, sowohl bei anorganischen als organischen Substanzen (Biot, 1816) bekannt. Zu den letztgenannten gehörte die Weinsäure, während die isomere Traubensäure optisch inaktiv war. Mit der kristallographischen Untersuchung der Salze dieser Säuren beschäftigt, gelang es Pasteur (1848), die Traubensäure in Form ihrer Natrium-Ammoniumdoppelsalze in zwei Formen, die gewöhnliche (Rechts-) Weinsäure und die Linksweinsäure, zu zerlegen. Die Kristalle der Salze und auch der aus diesen freigemachten Säuren zeigten Hemiëdrie, und zwar lagen die hemiëdrischen Flächen in dem einen Falle rechts, in dem anderen links. Die optische Prüfung zeigte dem Beobachter denselben Gegensatz von rechts und links, welcher in der Kristallform vorhanden war. Die Traubensäure ließ sich umgekehrt durch Zusammenbringen der beiden Bestandteile in wässeriger Lösung regenerieren. Das

Aufsehen, welches Pasteurs Entdeckung in den wissenschaftlichen Kreisen in Paris hervorrief, war nicht frei von einigen Zweifeln an der Richtigkeit seiner Beobachtungen. Besonders Biot stand der neuen Tatsache anfangs skeptisch gegenüber. Von der Pariser Akademie mit einem Bericht über die Arbeit Pasteurs beauftragt, ließ er den jungen Mann — Pasteur war 25 Jahre alt — zu sich kommen, um unter seiner Aufsicht die Trennung der Traubensäure in die optisch aktiven Formen zu wiederholen. Als der Versuch beendet war und alle Zweifel zerstreut hatte, da beglückwünschte ihn der Greis mit den Worten: „Mon enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie que ça me fait battre le coeur" [1] [2]).

Dem spekulativen Geiste Pasteurs blieb die Ursache der neuen Erscheinungen nicht verborgen. Sie führten ihn zur Erkenntnis der fundamentalen Tatsache, daß „alle in Lösung optisch aktiven Körper in gewendeten Formen kristallisieren", „hemiëdrisch sind", und daß die Ursache in den Molekülen im molekularen Bau dieser Körper liegt.

Seine diesbezüglichen Ansichten legte er in zwei Vorträgen: „Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen" nieder, die er 1860 in der Société chimique zu Paris hielt [3]). Er teilt die Körper bzw. ihre Moleküle in bezug auf deren Gestalt in zwei Klassen: 1. in solche mit symmetrischem Bau, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist, und 2. in solche, deren Spiegelbild mit ihnen nicht überdeckbar ist und die also in zwei entgegengesetzt gebauten (enantiomorphen) Formen auftreten können (wie rechte und linke Hand, Rechts- und Linksschraube, irreguläres Tetraeder). Die optisch aktiven Körper

---

1) Siehe Nekrolog über L. Pasteur von E. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2336).

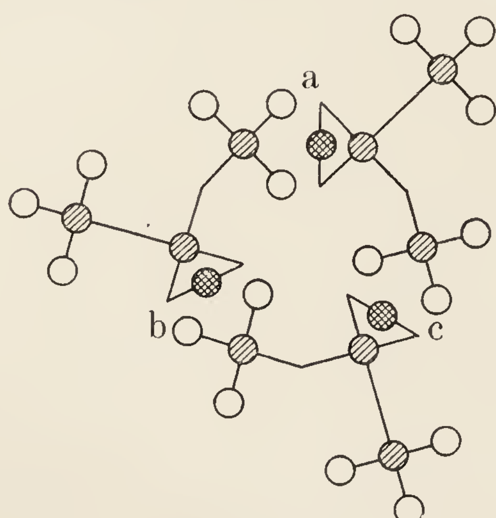
2) Daß indessen diese wichtigen Beobachtungen und Untersuchungen Pasteurs nicht allgemein und gebührend von seinen älteren Pariser Kollegen beachtet und anerkannt wurden, erhellt aus einem Briefe, den er 1-57 an Mitscherlich schrieb: „Dans une affaire", sagt er, „qui doit décider de mon avenir, on me conteste mes titres cristallographiques et l'importence de mes recherches sur les relations, qui peuvent exister entre les propriétés physiques du mineraux et leur constitution moléculaire interne.

Cette circonstance me fait penser, que mes travaux vient pas été appréciés en France comme ils doivent l'être, et je viens m'addresser à l'un des savants de l'Europe les plus competents en pareille matière pour lui demander son opinion et en quelle estime il tient mes recherches sous le point de vue, que j'ai cidessus indiqué." (Mitscherlichs Briefsammlung. Deutsches Museum, München).

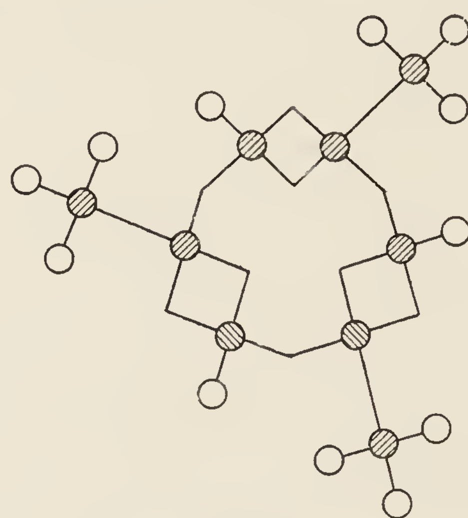
3) Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie. Paris 1861.

gehören den letzteren an. Die Ursache der optischen Aktivität liegt also in den Molekülen, und zwar in ihrem asymmetrischen Bau. Über die Weinsäuren sagt Pasteur: „Sind die Atome der Rechtsweinsäure so gruppiert, daß sie den Windungen einer nach rechts verlaufenden Schraube folgen, oder haben sie ihren Platz an den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder folgen sie bei ihrer Verteilung einer bestimmten asymmetrischen Anordnung? Wir sind nicht imstande, auf diese Frage zu antworten. Aber es kann nicht bezweifelt werden, daß es eine Gruppierung der Atome gibt, welche einer asymmetrischen, nicht zur Deckung zu bringenden Anordnung entspricht.“

Obgleich Kekulé der Meinung war, daß die Lagerung der Atome in räumlicher Hinsicht nicht auf chemischem Wege zu ermitteln war, hat er doch, wie schon erwähnt wurde, Modelle



3 Mol. Aceton.


1 Mol. Mesitylen.

benutzt, um die Atomverkettung zu veranschaulichen. Diese anfänglichen Modelle und die Modifikationen derselben durch Wurtz und Naquet, wie auch die Modellzeichnungen von Crum Brown, Frankland, Hofmann u. a. (die Kohlenstoffatome durch Kreise oder Kugeln dargestellt) waren indessen eine Ausdrucksmethode, die sich nur scheinbar im Raume bewegt, während in der Tat alles in einer Ebene vorgeht. Sie leisteten also nichts mehr wie die Zeichnungen. Kekulé fing aber an, mittels der Modelle auch räumlichen Vorstellungen Ausdruck zu geben. In einer Abhandlung (1867): „Über die Konstitution des Mesitylens“ gab er, mit Rücksicht hierauf, seinen Modellen eine neue Form, welche er bei der Erklärung der Bildung des Mesitylens aus Aceton anwendete (s. Figur oben). Er äußerte: „Die Unvollkommenheit der älteren Modelle läßt sich vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Achsen so von der Atom-

kugel auslaufen läßt, daß sie in Tetraederebenen endigen." Kekulé war also der erste, welcher das Kohlenstoffatom mit einem Tetraeder verglichen hat, eine Auffassung, welche später für die Stereochemie grundlegend wurde. Er erkannte aber selbst die Fruchtbarkeit dieser Idee nicht, wohl weil er annahm, daß die vier Anziehungspunkte des Kohlenstoffatoms ohne weiteres ihre Plätze zu tauschen vermögen, so daß für jede Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Elementen nur eine Gleichgewichtslage existiert. Zwei Jahre später hatte Paternó einige, wie er glaubte, „feinere Isomerien im Raum" bei halogensubstituierten Äthanen durch die tetraedrische Anordnung der mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen zu erklären versucht.

Daß solche Raumvorstellungen anfangs keine allgemeinere Aufnahme in der chemischen Anschauungsweise erhielten, findet seine Erklärung darin, daß sie von den Erscheinungen selbst nicht mit Notwendigkeit bedingt waren. Von besonderer Bedeutung in dieser Hinsicht wurde die Erkenntnis von der Strukturidentität der gewöhnlichen Milchsäure und der Paramilchsäure (Fleischmilchsäure), die schon von Erlenmeyer (1867) wahrgenommen worden war, aber von Wislicenus sicher bewiesen wurde. In einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck (1869) sprach dieser mit aller Bestimmtheit aus, daß bei den Milchsäuren die geltenden Strukturformeln nicht ausreichen, alle Isomerien zu erklären, da solche auch bei völlig gleicher Verkettung der Atome in den Verbindungen auftreten, und sah den Grund hierfür darin, daß die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der Moleküle eine verschiedene sei. „Es ist somit der erste sicher konstatierte Fall gegeben, daß die Zahl der Isomeren die der Strukturmöglichkeiten übersteigen kann. Tatsachen wie diese werden dazu zwingen, die Verschiedenheiten isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und sich nach bestimmten Vorstellungen darüber umzusehen." In seiner später (1873) über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung[1]) äußert er: „Daß die chemischen Eigenschaften eines Moleküls am entschiedensten durch die Natur der es zusammensetzenden Atome und die Reihenfolge ihrer gegenseitigen Bindung, die chemische Struktur des Moleküls, bedingt werden, ist eine jetzt allgemein geteilte Überzeugung. An und für sich nicht weniger gerecht-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 302.

fertigt erscheint mir die Annahme, daß bei Verschiedenheiten in der geometrischen Anordnung chemisch struktur-identischer Moleküle, welche zunächst gewisse Abweichungen in der Größe und Form derselben hervorrufen können, vor allen Dingen auch Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar werden müssen, zu denen sich sehr wohl gewisse Differenzen in jenen, auf den Grenzgebieten physikalischer und chemischer, Verhältnisse liegenden Eigenschaften, wie Löslichkeit, Kristallform Kristallwasserbindung usw. hinzugesellen können." Er glaubte, daß namentlich eine Verschiedenheit in der Raumerfüllung vorhanden sei und durch Dichtebestimmungen zu ermitteln wäre. Für diese Art von Isomerie schlug Wislicenus die Bezeichnung geometrische Isomerie vor[1]).

Die Gedanken Wislicenus' fielen in schon vorbereiteten, fruchtbaren Boden. Wie van 't Hoff selbst mitgeteilt hat, waren es Wislicenus' angeführte Betrachtungen, welche bei ihm die Gedankenfolge auslöste, die in seiner stereochemischen Theorie zum Ausdruck kam. Er unterbrach, erzählt er, die Lektüre der genannten Abhandlung, um einen Spaziergang zu machen, „und es war während dieses Spazierganges, daß unter dem Einfluß der frischen Luft der Gedanke an das asymmetrische Kohlenstoffatom bei mir aufgestiegen ist" [2]).

Er entwickelte seine Ideen zunächst (1874) in einer kleinen in holländischer Sprache erschienenen Schrift[3]): „Vorschlag zur Ausdehnung der gegenwärtig in der Chemie gebrauchten Strukturformeln in den Raum, nebst einer damit zusammenhängenden Bemerkung über die Beziehung zwischen dem optischen Drehungsvermögen und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen". Im folgenden Jahre hat er die Schrift in erweiterter Form unter dem Titel „La chimie dans l'Espace" herausgegeben[4]). Daß

---

[1]) Weniger beachtet ist wohl, daß auch Blomstrand (1869) die Erforschung der Lagerung der Atome im Raume als eine Aufgabe der Chemie betrachtete. In seiner Chemie der Jetztzeit (S. 69) findet sich folgender Ausspruch: „Es ist die große Aufgabe des Chemikers, die kunstmäßig aufgeführten Gebäude, welche wir chemische Verbindungen nennen und bei deren Aufführen die Atome als Bausteine gedient haben, in unserer Weise (durch Formeln) treu nachzubauen, die Angriffspunkte, wo sich dieses oder jenes Atom an andere anlegt, ihrer Zahl und relativen Lage nach ausfindig zu machen, kurz, die Lagerung der Atome im Raume zu bestimmen."

[2]) E. Cohen: Jacobus Henricus van 't Hoff, Sein Leben und Wirken, S. 85. Leipzig 1912.

[3]) Utrecht 1874.

[4]) Rotterdam 1875.

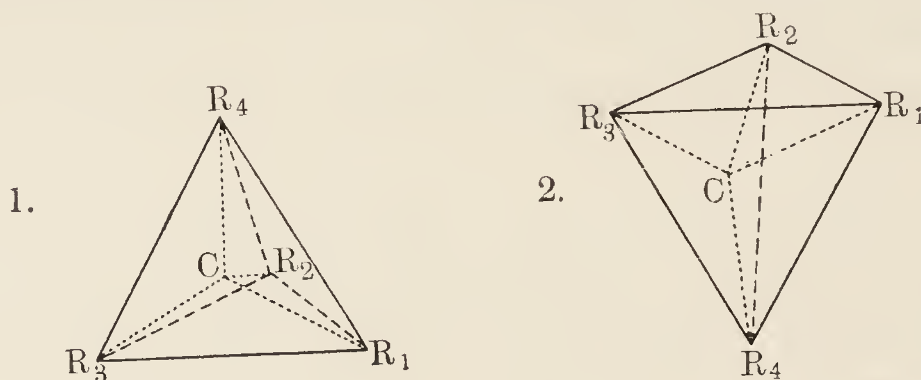
van 't Hoff bei seiner Hypothese von der Tetraedergestaltung des einfachen Kohlenstoffsystems ausging, war kein Zufall. Er war nämlich Kekulés Schüler, als dieser Professor in Gent war. Andererseits scheint er in Paris mit den Arbeiten Pasteurs über die Weinsäure eingehende Bekanntschaft gemacht zu haben. Die Grundlehre seiner Theorie ist auch im wesentlichen eine Kombination der Pasteurschen Ideen mit den Errungenschaften der Strukturchemie, „eine Art Synthese von Pasteur und Kekulé", wie sich Ostwald ausgedrückt hat. Von diesem hat van 't Hoff die konkrete Anschauung der gegenseitigen Bindung körperlich gedachter Atome, von jenem den Begriff der molekularen Asymmetrie.

„Eine einfache Überlegung", sagt er, „läßt die Unzulänglichkeit unserer modernen sogenannten Strukturformeln einsehen. Diese stellen das Molekül, welches doch drei Dimensionen besitzt, in der Ebene dar. Der Widerspruch mit den Tatsachen, in welchen man gerät, wenn man die Atome als in einer Ebene gelegen betrachtet, liegt auf der Hand. Es erscheint deshalb eine Reform der herrschenden Ansichten, zunächst für das am gründlichsten durchforschte Gebiet der Chemie, für die Kohlenstoffverbindungen, wünschenswert." Van 't Hoff zeigt zunächst, wie man, bei der Annahme, daß die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene liegen, zu voraussehbaren Isomerien kommt, die durch keine Tatsache bestätigt worden sind. Er macht hier, wie bei seinen theoretischen Betrachtungen überhaupt, stillschweigend die Annahme, daß die Atome oder Gruppen, welche das Kohlenstoffatom bindet, nicht ohne weiteres ihre Plätze zu tauschen vermögen. Auf diese Voraussetzung baut seine ganze Hypothese. „Alle Schwierigkeiten schwinden," sagt er weiter, „wenn man sich die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraeders gerichtet denkt, dessen Zentrum von dem Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird. Alsdann ist das Bestehen von Isomeren für Verbindungen der Formeln $C(R^1)_4$, $C(R^1)_3R^2$, $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ nicht einzusehen, da in diesen Fällen eine Verschiedenheit der relativen Stellung der einzelnen Gruppen sich nicht denken läßt. Einzig für den Fall, daß mit einem Kohlenstoffatom vier voneinander verschiedene einwertige Gruppen verbunden sind, läßt sich ein Fall von Isomerie voraussehen, wie dies die Fig. 1 und 2 (a. f. S.) beweist.

Die beiden Tetraeder können nicht zur Deckung gebracht werden, das eine ist das Spiegelbild des anderen. Sie sind

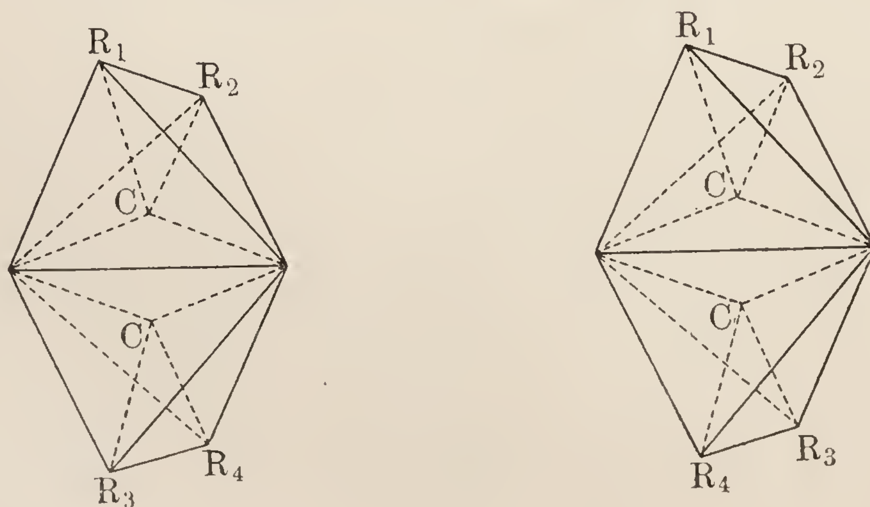
enantiomorphe Formen. Das heißt: es existieren zwei Formen der allgemeinen Formel $CR^1R^2R^3R^4$. Ein Kohlenstoffatom, welches sich unter der angeführten Bedingung befindet, nennt van 't Hoff ein asymmetrisches".

Er geht dann zu den Fällen über, in welchen zwei oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind, wobei er eine freie Rotation des ganzen Systems um eine zwei Tetraedern gemeinschaftliche Achse voraussetzt. Es berechnen



sich dann für eine Verbindung, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, $C(R^1R^2R^3).C(R^4R^5R^6)$ vier Isomere, welche sich auf drei beschränken, wenn $C(R^1R^2R^3) = C(R^4R^5R^6)$ ist. Eine Kombination, welche bei einfacher Bindung der Kohlenstoffatome untereinander n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, läßt 2^n Isomere voraussehen.

Die Anwendung der Hypothese auf Verbindungen mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gestaltet sich sehr einfach. Bei der Kombination $(R^1R^2)C = C(R^3R^4)$ hat man zwei Tetraeder, welche eine gemeinsame Kante besitzen. Eine Rotation der einzelnen Tetraedersysteme um eine gemeinschaftliche Achse kann hier nicht stattfinden, ohne daß eine Trennung der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome stattfände. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung der sättigenden Gruppen, welche zwei Isomeren entsprechen:



Es ist hierbei gleichgültig, ob $R^1R^2 = R^3R^4$ sind oder nicht.

Bei der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome haben diese eine Tetraederfläche gemeinsam, und Isomerie ist hier ausgeschlossen.

Van 't Hoff wendet die Ergebnisse seiner Betrachtungen zur Erklärung verschiedener Fälle von Isomerie sowie der optischen Aktivität von Kohlenstoffverbindungen an. Die Hypothese läßt eine große Zahl von Isomeren voraussehen, die gar nicht bekannt sind. Isomere Körper der angedeuteten Art zeigen aber keine Verschiedenheit in dem chemischen Charakter, sondern die Unterscheidungsmerkmale bestehen wesentlich in einer mehr oder minder großen Verschiedenheit einzelner physikalischer Eigenschaften. „Je geringer die durch eine solche Isomerie bedingte Verschiedenheit zweier Körper ist, desto leichter entzieht sie sich der Beobachtung; aus diesem Grunde sowohl wie durch den Umstand, daß alle Diskussionen dieses Themas von neuestem Datum sind, erscheint es erklärlich, daß die Zahl der darauf bezüglichen Beobachtungen und Angaben eine verhältnismäßig geringe ist."

Eine nicht unbedeutende Anzahl überzähliger isomerer Verbindungen war jedoch schon zu dieser Zeit bekannt, bei denen wenigstens eine gleiche Struktur angenommen, wenn auch nicht bewiesen war. Van 't Hoff besprach unter diesen die Milchsäuren, die zwei Isodibrombersteinsäuren, Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, welche alle ein oder zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sowie unter den ungesättigten Verbindungen Fumar- und Maleinsäure, die Brenzcitronsäuren, die Krotonsäuren und die Monobromzimtsäuren. Bei allen diesen Verbindungen läßt sich die Isomerie mit Hilfe der aufgestellten Hypothese ungezwungen erklären.

In bezug auf die optisch aktiven Verbindungen fand er, daß, wenn man die Liste derselben durchgeht (ihre Zahl betrug damals ungefähr 20), es sich herausstellt, daß jede Kohlenstoffverbindung, welche in gelöstem Zustande eine Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles bewirkt, ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. So die Paramilchsäure, $CH_3.CH(OH).CO_2H$, die Äpfelsäure, $CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$, die Asparaginsäure, $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$, die Weinsäuren, $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, der aktive Amylalkohol, $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2OH$, und seine Derivate, die Kohlenhydrate, Mannit, Zuckersäure u. a. Werden diese Verbindungen in der Art chemisch verändert, daß die Asymmetrie aufgehoben wird,

so verschwindet auch die optische Aktivität, so z. B. bei der Reduktion der Äpfelsäure zu Bernsteinsäure, bei dem Übergang des Amylalkohols in Amylen usw.

Die optische Aktivität, welche eine Funktion des Moleküls ist, wird also offenbar durch das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in dem Molekül bedingt. Hieraus folgt aber nicht, daß jede Kohlenstoffverbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, optisch aktiv wäre. Die Inaktivität kann entweder darauf beruhen, daß die Verbindung aus gleichen Mengen der enantiomorphen Formen zusammengesetzt ist (Traubensäure), oder dadurch, daß zwei asymmetrische Systeme im selben Molekül sich entgegen wirken, wodurch Symmetrie des Moleküls entsteht (inaktive Weinsäure, inaktives Erythrit).

Das schon zitierte Wort: „Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft" hat sich auch hier bewährt. Gleichzeitig mit van 't Hoff war Le Bel zu Schlußfolgerungen gekommen, welche mit denen des ersteren übereinstimmten. Die Abhandlung Le Bels „Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoire rotatoire de leurs dissolutions" wurde im November 1874 veröffentlicht[1]). Während van 't Hoff in seiner Anschauungsweise von Kekulé beeinflußt war, waren die Arbeiten Pasteurs für Le Bel richtunggebend gewesen. Die Ansichten Le Bels können in folgender Weise kurz skizziert werden[2]). Er entwickelt seine Anschauungen ohne bestimmte Valenzvorstellungen und die Strukturformeln zu Hilfe zu nehmen und ohne die Tetraederform des Kohlenstoffatoms zu verwenden. Er stützt sich nur auf Betrachtungen des Gleichgewichts und der Symmetrie sowie auf die Isomerieerscheinungen an sich. Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist (Cx, y, z, w), muß eo ipso, als nicht in einer Ebene liegend, ein asymmetrisches Molekül bilden, und jedes asymmetrische Milieu besitzt optische Aktivität. Bei Gleichheit zweier ans Kohlenstoffatom gebundener Gruppen (Cx_2, y, z) verschwindet die optische Aktivität. Hieraus folgt das praktische Gesetz, daß „eine Kohlenstoffverbindung nur dann Drehungsvermögen besitzen kann, wenn in ihrer entwickelten Formel ein mit vier verschiedenen Radikalen verbundener Kohlenstoff vorkommt". Auch er war also zum „asymmetrischen Kohlenstoff" als bedingende Ursache der optischen

---

[1]) Bull. soc. chim. 22, 337.
[2]) Siehe Walden, Naturw. Rundschau 1900, S. 157.

Aktivität gekommen. Des weiteren leitet aber Le Bel den Schluß ab, daß auch Moleküle mit doppelter Bindung, wie $\overset{x}{\underset{y}{}}{>}C{=}C{<}\overset{z}{\underset{w}{}}$, als nicht in einer Ebene liegend, asymmetrisch und optisch aktiv sein können (was er auch später experimentell zu beweisen versuchte). Le Bel geht auch über den Kohlenstoff hinaus und stipuliert, daß auch Stickstoffverbindungen Nv, w, x, y, z asymmetrische Moleküle besitzen und Drehungsvermögen aufweisen können.

Die Wege, denen van 't Hoff und Le Bel bei ihren Betrachtungen folgten, waren also verschieden, führten aber, in bezug auf den Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität bzw. Raumisomerie und dem Vorhandensein von einem oder mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen zum selben Resultat. Die Theorie, welche diesen Zusammenhang ausdrückt, trägt den Namen dieser beiden Forscher. Sie wird die van 't Hoff-Le Belsche Theorie genannt.

Die Bedeutung dieser neuen Anschauung, welche die jungen Forscher (van 't Hoff war 22, Le Bel 27 Jahre) durch ihre Hypothese für die organisch-chemische Forschung gegeben hatten, war anfangs nur einigen der weitschauendsten Forscher der Gegenwart klar geworden, unter ihnen befanden sich Wurtz, Spring und Wislicenus. Dieser schrieb an van 't Hoff: „Lassen Sie mich Ihnen sagen, daß Ihre theoretische Entwickelung mir große Freude und großen Genuß bereitet hat, und daß ich in derselben nicht nur einen außerordentlich geistvollen Versuch zur Erklärung bisher unverständlicher Tatsachen sehe, sondern auch glaube, daß sie für unsere Wissenschaft ganz neue Anregungen in großer Fülle geben und deswegen von epochemachender Bedeutung werden wird. Sie hat mich daher auf das innigste befriedigt, und ich habe sie mit größter Freude begrüßt. Sie werden, so hoffe ich, in einiger Zeit auch an meinen eigenen Arbeiten sehen, welch hohes bestimmendes Interesse ich an Ihrem Werke nehme.“

Im Jahre 1877 erschien van 't Hoffs Schrift in deutschem Gewande unter dem Titel „Die Lagerung der Atome im Raume“, von F. Herrmann bearbeitet. Sie war mit einleitenden Worten von Wislicenus versehen. Nachdem dieser die Berechtigung, „geometrische Anschauungen in die Lehre von der Konstitution der Verbindungsmoleküle hereinzuziehen“, ausgesprochen hatte, äußert er: „Das Verdienst, diesen Schritt in ganz bestimmter und

höchst glücklicher Weise getan zu haben, gebührt van 't Hoff. — Mag es auch sein, daß die Ausführungen van 't Hoffs teilweise über das gegenwärtige Bedürfnis hinausgehen, daß sich einzelne ihrer speziellen Anwendungen später nicht vollständig bestätigen mögen: einen wirklichen und wichtigen Schritt vorwärts hat die Theorie der Kohlenstoffverbindungen damit getan, und dieser Schritt ist ein organischer und innerlich notwendiger."

Die an Anerkennung reiche Einführung von Wislicenus war geeignet, diese Schrift des damals noch fast unbekannten jungen Forschers beachteter zu machen, als sie es sonst geworden wäre. Dazu trug auch der scharfe Angriff auf die moderne Chemie seitens Kolbes bei, zu der die Schrift ihm Veranlassung gab. Kolbes Kritik der Strukturchemie war, wie schon hervorgehoben, unausgesetzt während Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre weitergeführt, und sie war nicht milder, sondern im Gegenteil immer unversöhnlicher und heftiger geworden. Van 't Hoffs auf deutsch erschienene Schrift rief einen neuen heftigen Ausbruch seines Unwillens hervor, der in der Abhandlung „Zeichen der Zeit" Ausdruck erhielt (Mai 1877).

Als eine der Ursachen des „Rückganges der chemischen Forschung in Deutschland" bezeichnete Kolbe „den Mangel an allgemeiner und zugleich auch an gründlicher chemischer Bildung, woran eine nicht geringe Zahl unserer chemischen Professoren laboriert". „Folge davon ist", sagt er, „das Überhandnehmen des Unkrautes der gelehrt und geistreich scheinenden, in Wirklichkeit trivialen, geistlosen Naturphilosophie, welche, vor 50 Jahren durch die exakte Naturforschung beseitigt, gegenwärtig von Pseudonaturforschern aus der die Verirrungen des menschlichen Geistes beherbergenden Rumpelkammer wieder hervorgeholt und, gleich einer Dirne, modern herausgeputzt und neu geschminkt, in die gute Gesellschaft, wohin sie nicht gehört, einzuschmuggeln versucht wird. Wem diese Besorgnis übertrieben erscheint, der lese, wenn er es vermag, die kürzlich erschienene, von Phantasiespielereien strotzende Schrift des Herrn van 't Hoff und Herrmann über die »Lagerung der Atome im Raume«. Ich würde dieselbe wie manche andere ignorieren, wenn nicht ein namhafter Chemiker sie in seine Protektion genommen und als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte. Ein Dr. J. H. van 't Hoff, an der Tierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen (offenbar der Tier-

arzneischule entlehnt) und in seiner »la chimie dans l'espace« zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklommenen chemischen Parnaß die Atome der Welteuräume gelagert erschienen sind." Eine eingehende Kritik der Schrift findet Kolbe nicht möglich, „weil die Phantasiespielereien darin ganz und gar des tatsächlichen Bodens entbehren und dem nüchternen Forscher rein unverständlich sind". Er begnügt sich, einige Sätze aus derselben zu zitieren, und findet es bezeichnend, „daß zwei so gut wie unbekannte Chemiker, der eine von einer Tierarzneischule, der andere von einem landwirtschaftlichen Institut (Herrmann), die höchsten Probleme der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden, speziell die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome, mit einer Sicherheit beurteilen und deren Beantwortung mit einer Dreistigkeit unternehmen, welche den wirklichen Naturforscher geradezu in Staunen setzt". Ganz unbegreiflich findet er, daß Wislicenus das Werk habe in vollem Ernst warm empfehlen können und fürchtet, daß dadurch „sich mancher junge unerfahrene Chemiker verleiten lassen dürfte, diesen seichten Spekulationen ohne Fundamente einigen Wert beizumessen". Nachdem er den wesentlichen Inhalt der einleitenden Worte von Wislicenus mitgeteilt hat, schließt er mit der Erklärung, „daß dieser aus der Reihe der exakten Naturforscher ausgeschieden und in das Lager der Naturphilosophen ominösen Andenkens übergetreten ist, welche ein nur dünnes Medium noch von den Spiritisten trennt." Von dem Leipziger Katheder für Chemie wurde dieser Bannstrahl ausgeschleudert. Acht Jahre später übernahm der aus der Reihe der exakten Naturforscher Ausgeschiedene den Lehrstuhl seines hingeschiedenen Gegners [1]).

---

[1]) Wie schnell sich der Umschwung hier vollzog — dank nicht nur der Macht der neuen Ideen selbst, sondern auch der gewinnenden Persönlichkeit Wislicenus' — bezeugt E. Beckmann in folgenden Worten: „Ich lernte Wislicenus zuerst bei seiner Berufung hierher kennen und hatte, kaum habilitiert, zunächst die Absicht, Leipzig wieder zu verlassen. Wußte ich doch, daß mein Lehrer Kolbe und Wislicenus wissenschaftliche Gegner waren. Kaum aber, daß mich Wislicenus gebeten hatte, es mit ihm zu versuchen, war ich auch schon von ihm gewonnen. — — Bald hatte ich mich an Wislicenus ganz angeschlossen, und nach kurzer Zeit durfte ich mich seinen Schüler nennen, denn eine begonnene Arbeit über Mentholderivate gewann in seinem Laboratorium einen Charakter, als ob sie von Wislicenus ausgegangen sei. Sie wurde zu einer Studie räumlicher Lagerung der Atome. Wislicenus brachte von Würzburg einen magischen Zauber in Form von Schülern und Assistenten mit, welche die in ihnen wohnende Begeisterung für ihren Lehrer alsbald auf das ganze Leipziger Laboratorium übertrugen." (Joh. Wislicenus zum Abschied. Als Manuskript gedruckt, 1902.)

Kolbe stand zu dieser Zeit ziemlich allein in der Beurteilung der modernen Chemie, aber für die stereochemischen Ideen war die Zeit noch nicht ganz reif. Die meisten Chemiker stellten sich auch anfangs der van 't Hoff-Le Belschen Hypothese gegenüber kühl oder abwartend. Unter den ersten, die die Bedeutung und Tragweite der neuen Ideen anerkannten, ist, außer den Vorgenannten, Landolt zu nennen, der im Jahre 1877 seine fundamentalen Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen veröffentlichte und in seinem Werke „Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen" (1879), einem „Standard Work" auf diesem Gebiete, die Ansichten van 't Hoffs in umfangreicher Weise beachtete und verarbeitete. „Ein Meister der exakten Forschung lieh seinen starken, stützenden Arm der jungen und so unzweideutig abgelehnten Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom." Van 't Hoffs Biograph E. Cohen äußert[1]), daß die Stereochemie „viele Jahre ihres offiziellen Daseins" den hervorragenden Forschern Wislicenus und Landolt verdanke.

Als van 't Hoff seine Theorien aufstellte, waren etwa zwanzig optisch aktive Verbindungstypen bekannt. In sämtlichen dieser Verbindungen kamen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vor. Eine Ausnahme bildete Styrol, $C_6H_5 . CH : CH_2$, welches nach den Untersuchungen Berthelots aktiv sein sollte. Van 't Hoff unterwarf die Frage erneuter Prüfung und fand, daß die Aktivität nicht von dem Styrol selbst bedingt ist, sondern von einer aus dem Styrax stammenden anderen Verbindung herrührt. Weiter widmete er der Bernsteinsäure eine eingehende Untersuchung in bezug auf ihre mögliche Aktivität, welche nach van 't Hoff von vornherein ausgeschlossen war. Pasteur hatte nämlich ausgesprochen, daß wahrscheinlich eine aktive Bernsteinsäure darzustellen sei. Van 't Hoff fand, daß die aus aktiver Äpfelsäure bei Reduktion gebildete Bernsteinsäure nach vollständiger Reinigung inaktiv war. Spätere, während der folgenden Jahre erschienene Angaben von aktiven Kohlenstoffverbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthielten, wie z. B. Henningers aktiver Propylalkohol, zeigten sich bei näherer Prüfung auf Verunreinigung oder fehlerhaften Beobachtungen beruhend.

Ein zweiter Prüfstein für die neue Theorie lag in der Spaltung der inaktiven Verbindungen, welche ein oder mehrere asym-

---

[1]) „Jacobus Henricus van 't Hoff. Sein Leben und Wirken." Leipzig 1912.

metrische Kohlenstoffatome enthalten. Es war nur eine einzige Spaltung einer solchen Verbindung bekannt, die der Traubensäure. Ein fester Glaube an die Richtigkeit der Theorie war also nötig, um, wie van 't Hoff es tat, die Spaltungsmöglichkeit aller inaktiven, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzenden Körper zu behaupten. Die meisten haben wohl dieser kühnen Behauptung ein mitleidiges Lächeln geschenkt, aber nicht lange. Denn sie ging wunderbar in Erfüllung.

Die Spaltungsmethoden waren schon von Pasteur geschaffen und auf die Traubensäure geprüft. Die erste war die schon erwähnte Kristallisation der Doppelsalze, z. B. des Natrium-Ammoniumracemats (1848). Die zweite gründete sich auf die Salzbildung mit optisch aktiven Basen, wobei speziell die Chinabasen zur Anwendung kamen (1853). Wenn man eine inaktive Säure (d-Säure + l-Säure) mit einer aktiven Base (z. B. d-Base) zusammenbringt, entstehen zwei Salze, die nicht mehr enantiomorph sind, nämlich d-Säure + d-Base und l-Säure + d-Base, und deswegen verschiedene Löslichkeit besitzen und durch Kristallisation voneinander getrennt werden können. Bei inaktiven Basen lassen sich natürlich aktive Säuren anwenden. Die dritte Pasteursche Methode war die biochemische Methode. Durch die Lebenstätigkeit gewisser niederer Pilze (wie Penicillum glaucum) wird die eine Modifikation verzehrt und verschwindet, während die andere unangegriffen bleibt (1858).

Mit Hilfe der letztgenannten Methode vollführte Le Bel, mit dem inaktiven Amylalkohol beginnend, seit 1878 die Spaltung einer Anzahl inaktiver Alkohole. Mittels Cinchonin gelang es Bremer, die inaktive Äpfelsäure zu spalten (1880), und durch die biochemische Methode konnte Lewkowitsch die inaktive Mandelsäure, Milchsäure und Glycerinsäure aktivieren (1882).

Der Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität und dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül war auch die Seite der Ausführungen van't Hoffs, deren Richtigkeit zuerst anerkannt wurde. In anderen Hinsichten zeigten sich mehrere Forscher skeptisch. Zu ihnen gehörten z. B. Zincke und Lossen. Jener behandelte (1879) die Frage von der Isomerie zwischen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. Er erkannte ihre gleiche chemische Konstitution, aber er betrachtete diese Isomerie als Molekularisomerie, auf einer verschiedenen Aggregation der chemischen Moleküle zu den physikalischen Molekülen beruhend. Die Einfachheit der Erklärung van 't Hoffs (das Vor-

handensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome) wurde zwar von ihm zugegeben, aber er fand das etwas verschiedene chemische Verhalten dieser Verbindungen mit dieser Auffassung nicht übereinstimmend, wenn man nicht eine Atomwanderung komplizierter Art innerhalb des Moleküls annähme. Van 't Hoffs Theorie ließ auch die Existenz der zwei Formen unerklärt, in denen Benzophenon, Tolylphenylketon und einige andere Verbindungen auftreten, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

In seiner ausführlichen Abhandlung über die Verteilung der Atome im Molekül unterwarf Lossen (1880) auch van 't Hoffs Auffassung einer kritischen Prüfung. Er machte geltend, daß, da man gar nicht sagen könne, was eine Affinitätseinheit eigentlich sei, man auch nicht über die Lage derselben im Raume sich irgend welche zuverlässige Vorstellungen machen könne.

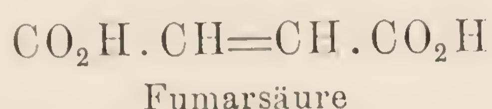
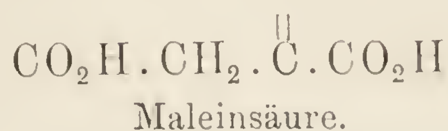
Besonders die Seite der Theorie, welche den Unterschied zwischen einfacher und mehrfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome betrifft, und die Erklärung, die van 't Hoff auf Grund derselben für die „abnormen" Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen gegeben hatte, blieben wenig beachtet oder ohne Einfluß auf die Anschauungsweise. Die Sachlage war hier nicht so einfach und deutlich, wie bei der Beziehung zwischen optischer Aktivität und asymmetrischem Kohlenstoffatom. Die Zahl der damals bekannten abnormen Isomeriefälle war gering, die meisten waren wenig erforscht, und die Möglichkeit, diese Isomerien auch aus den Gesetzen der Strukturchemie herzuleiten, schien nicht ausgeschlossen.

Die wichtigsten Repräsentanten dieser Isomerieform waren die Fumarsäure und Maleinsäure und deren gegenseitige Beziehungen, die, nachdem Kekulé sie einer Diskussion unterworfen, der Gegenstand eines besonderen Interesses gewesen waren[1]). Die Auffassung von dieser Isomerie als auf Strukturisomerie beruhend, versuchte man aufrecht zu halten, auch nachdem van 't Hoff eine stereochemische Erklärung derselben gegeben hatte. Die Hoffnung, Strukturverschiedenheiten nachweisen zu können, gab augenscheinlich den Anstoß zu der großen Untersuchungsreihe über die ungesättigten Verbindungen, welche Fittig unter Mithilfe seiner Schüler im Jahre 1877 anfing und lange fortgesetzt hat. Fittig

---

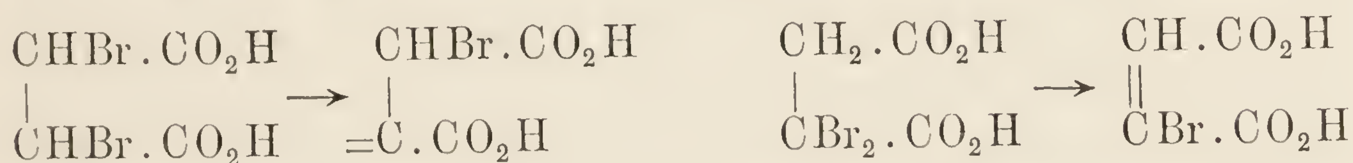
[1]) Siehe Anschütz, Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure (Ann. d. Chem. **239**, 161) (1887).

drückte die Zusammensetzung der Fumar- und Maleinsäure durch die ursprünglich von Kolbe aufgestellten Formeln aus:

$CO_2H . CH{=}CH . CO_2H$ (Fumarsäure) $\qquad$ $CO_2H . CH_2 . C . CO_2H$ (Maleinsäure).

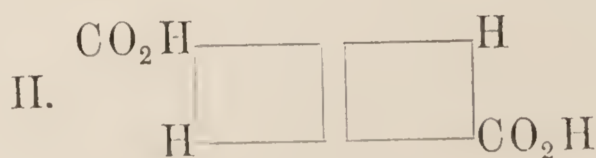
Diese Auffassung gründete sich vor allem auf die weit größere Neigung der Maleinsäure als der Fumarsäure, sich mit Brom und Bromwasserstoff zu verbinden, sowie darauf, daß die Dibrombernsteinsäure bei Abgabe von Bromwasserstoff in Brommaleinsäure und die Isodibrombernsteinsäure in Bromfumarsäure übergehen, welche Reaktionen Fittig auf folgende Weise formulierte:



„Solange wir", sagt er, „die Tatsachen in so einfacher und ungezwungener Weise erklären können, brauchen wir nach unserer Meinung die von van 't Hoff zur Erklärung dieser Isomerie aufgestellten Hypothesen noch nicht." Eine weitere scheinbare Stütze erhielten diese Formeln durch Tanatars Angabe, daß die Fumarsäure bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat eine „Bioxyfumarsäure" liefert, Maleinsäure dagegen eine „Trioxymaleinsäure". Kekulé und Anschütz wiesen inzwischen (1880, 1881) nach, daß die Bioxyfumarsäure Traubensäure und die Trioxymaleinsäure Mesoweinsäure waren, wodurch die Unmöglichkeit einer solchen Konstitution dargelegt wurde, wie sie Fittig für die Maleinsäure aufgestellt hatte. Daraus folgte, daß auch in der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure die beiden Bromatome sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden müssen und dieselben somit strukturidentisch sind, was auch später experimentell bewiesen wurde (V. Meyer und Demuth, 1888).

Le Bel benutzte diese Beobachtung (1882), um die Konfiguration der Fumar- und Maleinsäure festzustellen unter der Voraussetzung, daß hier eine Raumisomerie vorlag. Seine Betrachtungen führten zu dem Schluß, daß eine Säure der Formel I bei der Oxydation inaktive Weinsäure, dagegen eine Säure der Formel II eine (oder zwei) aktive Weinsäure geben müßte:

I.

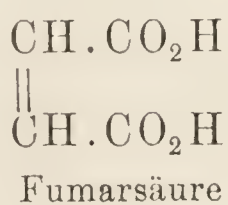
II.


Hieraus folgte, daß die Fumarsäure, welche Traubensäure (Gemisch aus Rechts- und Linksweinsäure) liefert, nach Formel II, die Maleinsäure nach Formel I zusammengesetzt ist. Dieselbe Schlußfolgerung hatte van 't Hoff schon früher gezogen. „Aus dem Umstande“, sagt er, „daß die Maleinsäure im Gegensatz zur Fumarsäure mit Leichtigkeit beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht, können wir schließen, daß sich die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung in möglichster gegenseitiger Nähe befinden, und daß aus diesem Grunde der Maleinsäure dasjenige der beiden sterischen Symbole zukommt, in welchem die Carboxylgruppen in kleinster Entfernung voneinander angelagert erscheinen, während für die Fumarsäure das andere Symbol übrig bleibt“. Später (1884) fand er diese Auffassung durch das obengenannte Verhalten der Säuren bei der Oxydation bestätigt, sowie von dem schon erwähnten Übergang der Dibrombernsteinsäure (aus Fumarsäure) in Brommaleinsäure und der Isobrombernsteinsäure (aus Maleinsäure) in Bromfumarsäure, welche Reaktion er durch sterische Formeln auszudrücken versuchte. Die auffallende Leichtigkeit, womit Maleinsäure Brom aufnimmt (Fittig, s. oben) und esterifiziert wird (Menschutkin) konnte van 't Hoff auf physikalisch-chemischem Wege erklären.

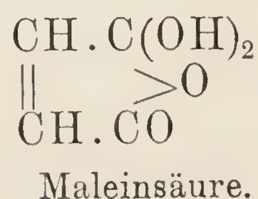
Fittig ließ sich indessen von diesen Argumenten für die Notwendigkeit der stereochemischen Erklärung nicht überzeugen. Denselben Standpunkt nahmen auch andere Chemiker ein. Es war A. Michael gelungen, zu den zwei vorher bekannten Bromzimtsäuren eine dritte und wahrscheinlich auch eine vierte zu fügen. Er betrachtete die Isomerie hier als von derselben Art, wie die zwischen der Fumar- und Maleinsäure sowie zwischen Mesacon- und Citraconsäure. „Nach meiner Meinung muß man“, sagt er, „die frühere Vorstellung, daß chemisch-isomere Verbindungen durch verschiedene Strukturformeln repräsentiert werden müssen, rückhaltlos aufgeben, da schon zahlreiche bekannte Tatsachen das Gegenteil zeigen. — — — Unsere jetzigen Theorien sind unfähig, diese Art der Isomerie zum Ausdruck zu bringen.“ Er nennt sie mit einem besonderen Namen „Alloisomerie“. Zu diesen zählt er auch die Isomerie zwischen gesättigten Verbindungen, die strukturidentisch, aber nicht optisch, sondern chemisch voneinander verschieden sind, wie die zwei Hydrobenzoine, die zwei Dibrombernsteinsäuren usw. Die Verschiedenheit wollte er aber nicht auf räumliche Ursachen zurückführen, weil solche, seiner Meinung nach, nur physikalische Unterschiede, nicht aber ver-

schiedene chemische Eigenschaften bedingen könnten. Der Haupteinwand Michaels gegen die van 't Hoffsche Hypothese war eben der, „daß in derselben nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird“. „Es scheint mir“, sagt er, „eine sehr bedenkliche Annahme, daß die Konstitution von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll, wie die Konstitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben.“ Auf eine Erklärung der Alloisomerie ging er vorläufig nicht ein.

Erlenmeyer wollte sich auch nicht dem Erklärungsversuche van 't Hoffs und Le Bels anschließen, sondern war der Meinung, daß die „abnormen“ Isomeriefälle durch Polymerisation erklärt werden sollen. Wie die Traubensäure ein Doppelmolekül aus Rechts- und Linksweinsäure ist, wäre „die Fumarsäure gewiß aus zwei Molekülen Maleinsäure zusammengesetzt“, eine Annahme, die jedoch mit den Tatsachen im Widerspruch stand. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Anschütz (1887) als den einzigen Ausweg bezeichnet, „aus dem Dilemma zu kommen, in welchem die organische Chemie sich gegenüber der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure befindet“ — wenn man „nicht zu der van't Hoff-Le Belschen Hypothese seine Zuflucht nehmen will“ —, die Verschiedenheit der Säuren in den Bindungsverhältnissen der Sauerstoffatome und Hydroxyle anzunehmen. Er versuchte, demgemäß die schon früher von Roser aufgestellte unsymmetrische Formel (Laktonformel) für die Maleinsäure experimentell zu begründen.



Fumarsäure



Maleinsäure.

Wir haben uns eingehender bei der Diskussion über diese spezielle Isomeriefrage aufgehalten, nicht nur weil sie zu dieser Zeit in hohem Grade der Gegenstand des Interesses der Forscher war, sondern auch, weil sie die Ungeneigtheit beleuchtet, die sich noch am Anfang und in der Mitte der achtziger Jahre bei vielen vorfand, für die Erklärung der Erscheinungen eine stereochemische Anschauung heranzuziehen, wo dies nicht unbedingt notwendig war.

Die neue Betrachtungsweise auf der Basis der van 't Hoff-Le Belschen Theorie wurde in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre befestigt und entwickelt, vor allem durch Baeyers

Spannungstheorie und durch Wislicenus' Untersuchungen über die geometrische Isomerie und seine Betrachtungen über die räumliche Lagerung der Atome in Molekülen (1887).

Baeyer hatte eine Untersuchung über Polyacetylenkohlenwasserstoffe (mit zwei oder mehreren dreifachen Bindungen) ausgeführt und ihre große Explosivität konstatiert, welche darauf beruht, daß Wärme frei wird, wenn der dreifach gebundene Kohlenstoff in gewöhnlichen Kohlenstoff übergeht.

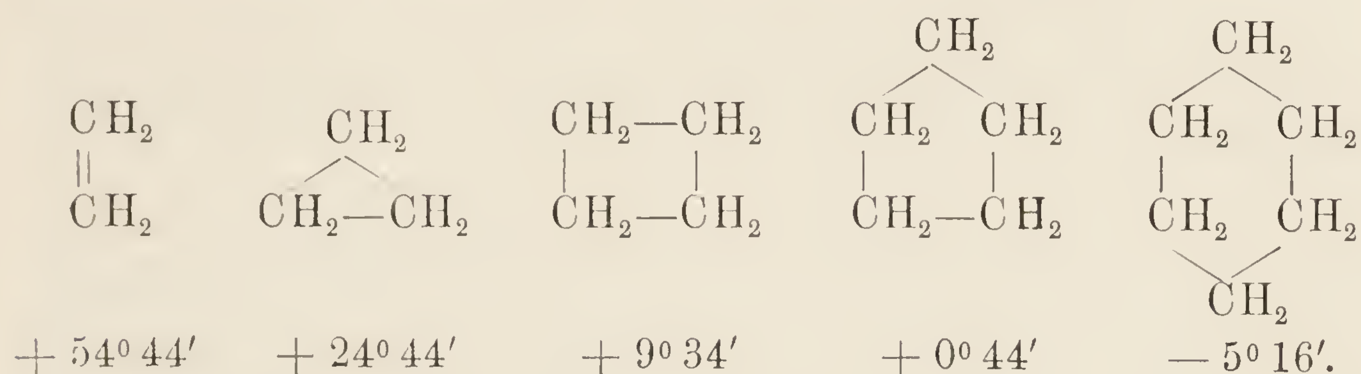
Die Ursache dieser Erscheinung suchte Baeyer in den räumlichen Verhältnissen, welches ihn weiter zu Betrachtungen über die geschlossenen Atomverkettungen, über die Ringschließung[1]), führte. Kekulé hatte erkannt, daß der Kohlenstoff eine besondere Neigung besitzt, in sich geschlossene Ketten von sechs Atomen zu bilden. V. Meyer richtete die Aufmerksamkeit auf diesen bemerkenswerten Umstand sowie auf die hervorragende Beständigkeit der Sechsringe. Er sprach die Vermutung aus, daß diese Eigentümlichkeit in der Natur des Kohlenstoffatoms begründet sein müsse. Auch van 't Hoff hatte die genannte Erscheinung beachtet. Die Entdeckungen Baeyers und seiner Schüler, sowie Fittigs Arbeiten über die Laktone lehrten, daß derart geschlossene Ketten auch in geringerer Gliederzahl auftreten. Aber während Ringe von sechs oder fünf Atomen sich leicht bilden, gelingt es schwer, weniger Atome, etwa drei oder vier, zu einer geschlossenen Kette zu vereinigen. Hierfür müssen nach Baeyer offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. „Die Ringschließung", sagt er, „ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann." Zu den fast allgemein angenommenen Sätzen betreffend die Natur des Kohlenstoffs, nämlich 1. der Kohlenstoff ist in der Regel vierwertig, 2. die vier Valenzen sind unter sich gleichwertig, 3. die vier Valenzen sind im Raume gleichmäßig verteilt und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmäßigen Tetraeders, 4. die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander austauschen, 5. die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden, 6. diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten, fügt Baeyer folgenden Satz: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 2277 (1885).

Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Dieser letzte Satz kann mit den Kekuléschen Modellen leicht versinnbildlicht werden, wenn die Drähte, welche die Affinitätseinheiten vorstellen, elastisch, nach allen Richtungen beweglich gedacht werden. Bei Äthylen, welches als der einfachste Methylenring erscheint, bei Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen und Hexamethylen berechnen sich für die Bindungsachsen folgende Ablenkungen von ihren Ruhelagen:



+ 54° 44′   + 24° 44′   + 9° 34′   + 0° 44′   — 5° 16′.

Die Winkel, welche die Seiten eines regulären Sechsecks und Fünfecks miteinander bilden, fallen also sehr nahe zusammen mit denen, unter welchen die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms sich schneiden. Hieraus erklärt sich die relative Beständigkeit der Fünf- und Sechsringe und andererseits die lockere Bindung in Äthylen (die Doppelbindung) und Trimethylen. „Das einzige," äußert Baeyer, „was man vom Standpunkt der Tatsachen einwerfen könnte, ist der Umstand, daß sechsgliederige Kohlenstoffringe sehr häufig, fünfgliederige dagegen bisher nur selten und in komplizierten Verbindungen aufgefunden worden sind. Dieser Einwand hat indessen kein großes Gewicht, weil der sechsgliederige Ring fast nur in Form der wasserstoffärmeren Verbindung, als Benzol, vorkommt, und es daher trotzdem sehr wohl möglich ist, daß das Pentamethylen sich unter gleichen Bedingungen ein wenig leichter bildet und ein wenig beständiger ist als das Hexamethylen." Diese Annahme hat sich auch später, als die Polymethylenverbindungen mehr untersucht und bekannt wurden, bestätigt. Es dauerte nicht lange, da waren die Pentamethylenverbindungen keine Seltenheit mehr. Ihre verhältnismäßig leichte Bildung ging sowohl aus den Synthesen derselben von Perkin jun. (1888—1889), als auch aus dem reichlichen Vorkommen von Penta-

methylenkohlenwasserstoffen in kaukasischem Petroleum (Markownikow, Aschan) hervor. Auch direkte Umwandlungen des sechsgliederigen Kohlenstoffringes in einen fünfgliederigen wurden beobachtet. So erwies sich das zuerst bekannte, durch Hydrierung von Benzol von Wreden erhaltene „Hexahydrobenzol“ als Methylpentamethylen (Kishner, 1897). Zu erwähnen ist hier auch, daß, wie Untersuchungen von Zincke und Hantzsch erwiesen haben, bei der oxydativen Aufspaltung der Benzolderivate zunächst Verbindungen mit fünfgliederigem Kohlenstoffkern entstehen.

Bei dem Übergang der doppelten Bindung in die dreifache muß die Spannung im Molekül noch größer werden, was mit der Bildungswärme des Acetylens (Thomsen) und mit der leichten Zersetzbarkeit (Explosivität) der Acetylenkohlenwasserstoffe und besonders der der Polyacetylenverbindungen in Übereinstimmung steht.

Diese die Bindungsarten des Kohlenstoffs betreffenden theoretischen Erklärungsversuche Baeyers hat man als die „Spannungstheorie“ bezeichnet. Seine Hoffnung, „daß der einfache Zusammenhang, welcher sich durch diese räumlichen Betrachtungen zwischen der Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschließung herstellen läßt, die Fachgenossen veranlassen werde, die Abneigung gegen derartige Spekulationen zu überwinden und die Notwendigkeit eines weiteren Ausbaues unserer Disziplin nach dieser Richtung hin anzuerkennen“, war wohl nicht ganz ohne Grund. Die Betrachtungen Baeyers waren sehr bestechend, es war jedoch nicht leicht, sich von der Ablenkung der Anziehungsrichtungen und der dadurch bewirkten Spannung eine klare und konkrete Vorstellung zu bilden. Eine bessere mathematische Begründung und Gestaltung erhielten diese Anschauungen durch die Betrachtungen Wunderlichs[1]) über die Konfiguration organischer Moleküle (1886), denen sich die später entwickelten Anschauungen von Knoevenagel (1900) anschließen, welche eine tetraedrische Gestalt des Kohlenstoffatoms selbst voraussetzen, auf die wir indessen hier nicht eingehen können. Zu bemerken ist, daß die später allgemein adoptierte Bezeichnung Konfiguration (stereochemisch), zum Unterschied von Konstitution (strukturchemisch), von Wunderlich zuerst benutzt wurde.

---

[1]) Konfiguration organischer Moleküle. Würzburg 1886.

Von weit größerer Bedeutung für die Befestigung der Einsicht, daß es notwendig wäre, die strukturchemischen Lehren in stereochemischer Richtung zu erweitern, wurde Wislicenus' wichtige Abhandlung „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen" [1]) (1887). Seine Betrachtungen schlossen sich unmittelbar an die van 't Hoffschen an und zeigten, welche fundamentale Bedeutung dessen Ideen, besonders die vernachlässigte Lehre von der räumlichen Isomerie ungesättigter Körper, für die Weiterentwickelung der Strukturchemie besitzen. Er zeigte, daß auf diesem Wege nicht nur die wenigen schon von van't Hoff und Le Bel besprochenen Isomeriefälle, sondern zahlreiche weitere vom strukturchemischen Standpunkte rätselhafte Isomerien ungesättigter Verbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachtet und erklärt werden können. Der Hauptwert der Wislicenusschen Abhandlung lag, wie Auwers einige Jahre später richtig hervorhob [2]), „in dem Umstande, daß in dieser Arbeit zum erstenmal an der Hand eines sorgfältig zusammengetragenen Materials der Nachweis geführt wurde, wie bei konsequenter Anwendung der van 't Hoff-Le Belschen Theorie, unter Zuziehung gewisser Hilfsvorstellungen, die den einzelnen Isomeren zukommenden Konfigurationen wirklich ermittelt werden können, und wie ferner auch alle Bildungsweisen, Reaktionen, Übergänge ineinander, kurz das ganze chemische Verhalten der geometrischen Isomeren, begriffen und verständlich gemacht werde".

Einen Hauptpunkt in Wislicenus' Betrachtungen bildet die Auffassung von der Art der Drehbarkeit zweier aneinander einfach gebundener Kohlenstoffsysteme um ihre gemeinsame Achse. Die Drehung wird, sagt er, infolge der Wärmestöße bald in entgegengesetztem, bald in gleichem Sinne stattfinden, „wenn nicht besondere Ursachen die gegenseitige Stellung der beiden Systeme absolut fixieren oder doch die eine vor allen anderen begünstigen und sie dadurch einem Molekularaggregate zu der numerisch bevorzugteren machen". Die chemisch ungleichartigen Atome der beiden Systeme wirken aufeinander anziehend. Diese richtenden Kräfte im Molekül beeinflussen die Drehung der Kohlenstoff-

---

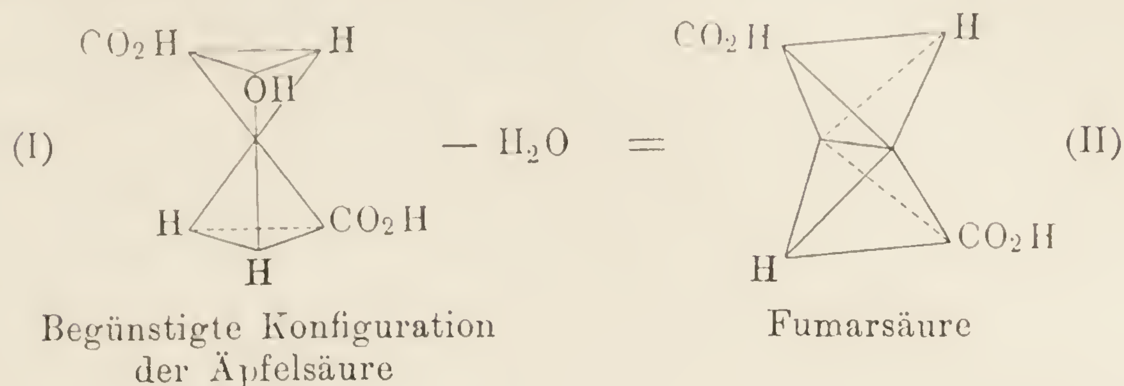
[1]) Abh. d. math.-phys. Klasse d. Königl. Sächs. Ges. d. Wissenschaften, Bd. XIV. 1887.

[2]) „Entwickelung der Stereochemie", S. 36. Heidelberg 1890.

systeme derart, daß die mit größter Affinität aufeinander wirkenden Atome oder Radikale sich in größte Nähe kommen und ihre Richtungen zur gemeinschaftlichen Achse parallel werden. Es findet sich also im Molekül ein gewisses Streben nach einer Gleichgewichtslage, welche Wislicenus als die „begünstigte" Konfiguration bezeichnet. Diese Gleichgewichtslage ist indessen keine absolut stabile. „Wärmestöße von geringer Intensität werden allerdings nur Schwingungen der Systeme um diese, den wirksamsten Affinitäten entsprechende Lage veranlassen; energischere Stöße dagegen, welche die richtenden Anziehungen zu überwinden vermögen, werden Rotationen des einen Systems gegen das andere zur Folge haben. In einem Molekularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Konfigurationen vorkommen, welche den größten Anziehungen nicht entsprechen. Ihre Zahl wird mit steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen. Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren, und selbst bei hohen Temperaturen in größerer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch die Wärmestöße veranlaßten Konfigurationen." Mit dieser und einigen anderen einfachen Hilfsvorstellungen, mit welchen er die van 't Hoff-Le Belsche Theorie erweiterte, hat Wislicenus systematisch und konsequent die Ermittelung der Konstitution der einzelnen geometrisch isomeren Verbindungen, ihre chemischen Beziehungen zueinander und Übergänge ineinander zu erklären versucht. Wir können hier nicht auf die Einzelheiten eingehen; einige Beispiele werden aber seine Betrachtungsweise erläutern.

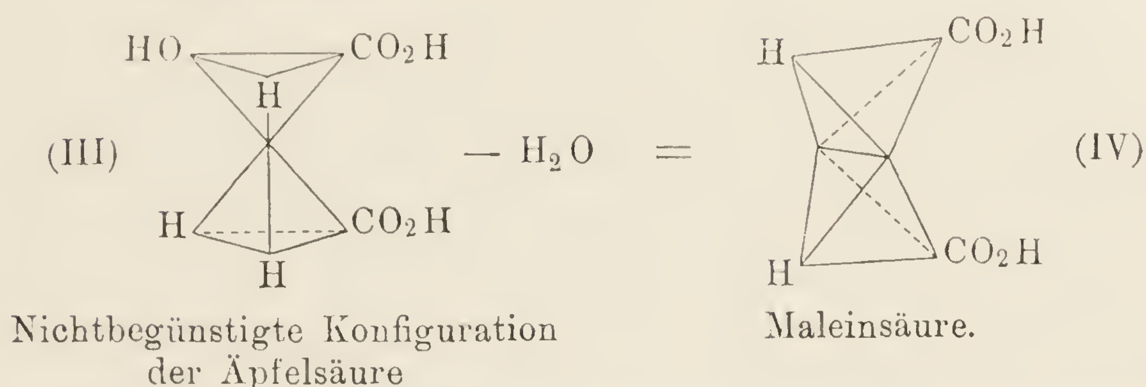
In der Äpfelsäure muß als die begünstigte Konfiguration die angesehen werden, bei welcher die zwei den verschiedenen Kohlenstoffsystemen angehörigen Carboxyle einerseits und Wasserstoffatome andererseits voneinander möglichst entfernt sind (Raummodell I). Tritt aus der Äpfelsäure Hydroxyl und Wasserstoff als Wasser aus, so bilden sich Fumarsäure und Maleinsäure. Wird die Äpfelsäure nicht höher als bis 150° erhitzt, so resultiert fast nur Fumarsäure, während bei höherer Temperatur die Menge der Maleinsäure (Anhydrid) zunimmt. Man kann also annehmen, daß die Fumarsäure sich aus den Äpfelsäuremolekülen bildet, welche die begünstigte Konfiguration besitzen, während die Maleinsäure ihre Entstehung den Äpfelsäuremolekülen verdankt, die eine weniger bevorzugte (bei höherer Temperatur reichlicher vorhandene) Konfiguration (Modell III) besitzen. Demgemäß wird

die Konfiguration der Fumarsäure durch das Raummodell II, und die Maleinsäure durch das Raummodell IV ausgedrückt:



Begünstigte Konfiguration der Äpfelsäure

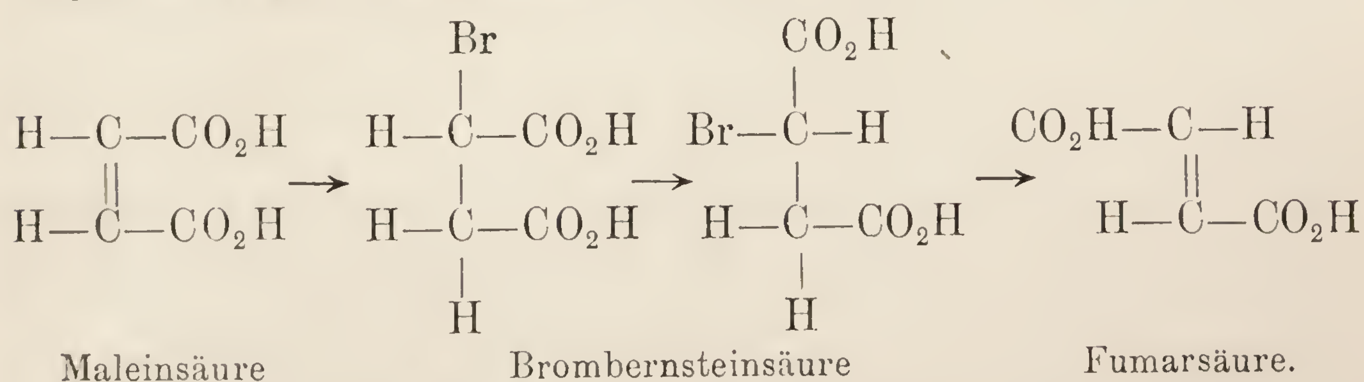
Fumarsäure



Nichtbegünstigte Konfiguration der Äpfelsäure

Maleinsäure.

Durch Anlagerung von starken Säuren, z. B. Bromwasserstoffsäure, wandelt sich die Maleinsäure in Fumarsäure um. Wislicenus erklärt den Vorgang so, daß sich zunächst Bromwasserstoff anlagert, wodurch die doppelte Bindung aufgehoben wird und sich eine Brombernsteinsäure bildet, welche, wie aus den Modellen ersichtlich ist, die zwei Carboxyle und zwei Wasserstoffatome in korrespondierender Stellung hat, und also keine bevorzugte Konfiguration besitzt. Deswegen entsteht durch Drehung die begünstigte Lage. Wenn Bromwasserstoff sich dann wieder abspaltet, resultiert die Fumarsäure. Der Vorgang läßt sich durch folgende Projektionsformeln versinnbildlichen:



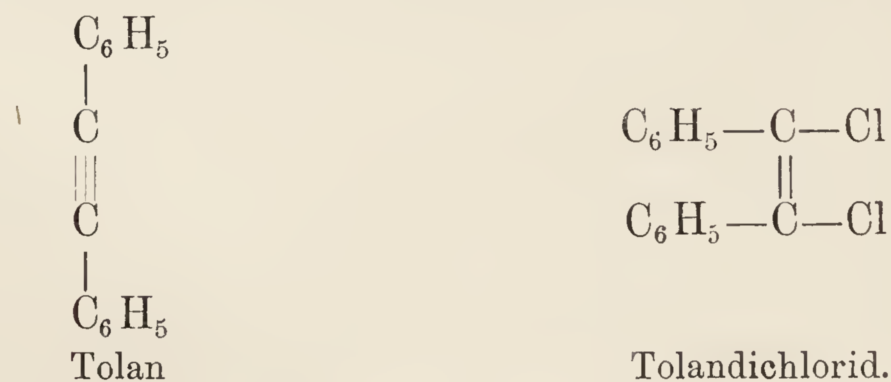
Maleinsäure Brombernsteinsäure Fumarsäure.

In ähnlicher Weise konnte Wislicenus auch die anderen eigentümlichen Umlagerungen dieser Säuren erklären, sowie ihr chemisches Verhalten überhaupt, z. B. die Bildung der zwei Dibrombernsteinsäuren und deren Übergang in Brommalein- bzw. Bromfumarsäure, das Entstehen von Traubensäure aus Fumarsäure und Mesoweinsäure aus Maleinsäure bei Oxydation mit

Kaliumpermanganat. Mit gewissem Recht konnte er sagen: „Die ungemein verwickelt erscheinenden und bisher ganz unverständlich gebliebenen Beziehungen zwischen Fumarsäure und Maleinsäure bieten im Lichte der neuen Theorie keine Rätsel mehr."

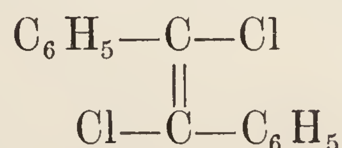
Die Betrachtungen erstreckten sich auch auf die anderen bekannten „abnormen" oder geometrischen Isomerien, so auf die Brenzcitronensäuren, die Krotonsäuren, die Methylkrotonsäuren (Angelikasäure und Tiglinsäure), die Zimtsäuren, die Cumarsäuren und auf die Chloride der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Tolandichlorüre und -dibromüre).

In bezug auf die letztgenannten ist zu erwähnen, daß zwei Tolandichlorüre bekannt waren, das eine entsteht in überwiegender Menge aus Tolantetrachlorid beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol, das andere (und ausschließlich) direkt aus Tolan und Chlor. Wenn eine dreifache Bindung in eine doppelte übergeht, müssen, nach Wislicenus — das war ein ganz neuer Gedanke —, die zwei von vornherein an die Kohlenstoffatome angelagerten Radikale auf dieselbe Seite der gemeinschaftlichen Achse fallen und die neu zutretenden Atome gleichfalls. Dies muß also in dem aus Tolan und Chlor gebildeten Chlorid der Fall sein:



Tolan Tolandichlorid.

Das zweite isomere Chlorid müßte also die Konfiguration



haben. Die erste Konfigurationsform, wie sie auch in der Maleinsäure vorhanden ist, nannte Wislicenus „plansymmetrisch", die zweite „axialsymmetrisch". Etwas später hat Baeyer die allgemeiner in Gebrauch gekommenen Bezeichnungen cis bzw. trans (cis-trans) vorgeschlagen (s. unten). Nach ihren Hauptrepräsentanten sind solche isomere Formen auch als malenoid und fumaroid bezeichnet worden.

In seinen stereochemischen Betrachtungen in der genannten Abhandlung beschränkte sich Wislicenus nicht auf die Erläuterung der geometrischen Isomerie, sondern zog auch andere

Erscheinungen in den Kreis seiner Betrachtungen. So erklärte er die Neigung der β-halogensubstituierten Fettsäuren, Halogenmetall und Kohlensäure unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe abzuspalten, vom Standpunkte der van't Hoffschen Theorie aus, und weiter hat er die auffallende Erscheinung der inneren Wasserabspaltung bei gewissen zweibasischen Säuren, sowie die von Fittig 1880 entdeckte und von ihm und seinen Schülern in den folgenden Jahren untersuchte Lactonbildung aus gewissen Oxysäuren stereochemisch klargelegt. Ähnliche, wenn auch in unbestimmterer Form ausgedrückte Gedanken waren schon früher von van't Hoff in seinen „Ansichten über die organische Chemie“ [1]), sowie von Baeyer und Hjelt ausgesprochen worden. Der letztgenannte hatte (1882) die Lactonbildung auf die räumliche Lagerung der Atome zurückgeführt und angenommen, „daß die Wirkungssphäre der Atome, welche durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind, einander näher kommen, als derer, welche durch eine kleinere Kohlenstoffkette verbunden sind“. Auf Grund der Tetraedertheorie läßt sich, wie Wislicenus zeigte, tatsächlich der Schluß ziehen, daß dies der Fall sei. Die große Leichtigkeit der intramolekularen Reaktionen bei Verbindungen zwischen Atomen, die durch vier (auch fünf) Kohlenstoffatome getrennt sind (γ- und δ-Verbindungen), erhielt hiermit eine befriedigende Erklärung.

Die Arbeiten und theoretischen Betrachtungen Wislicenus' verminderten in hohem Grade die Ungeneigtheit für die stereochemische Auffassung hinsichtlich der Erscheinungen, welche nicht durch die strukturchemischen Lehren erklärt werden konnten. Eine Erweiterung der Strukturchemie in dieser Richtung erwies sich als notwendig. V. Meyer [2]) äußerte darüber (1890): „Durch die mutvolle und konsequente Durchführung der van't Hoffschen Ideen hat Wislicenus die organische Chemie in bedeutsamer Weise gefördert und der experimentellen Forschung ein Gebiet erschlossen, welches bis dahin mit einer an Ängstlichkeit streifenden Vorsicht gemieden worden war“ [3]).

---

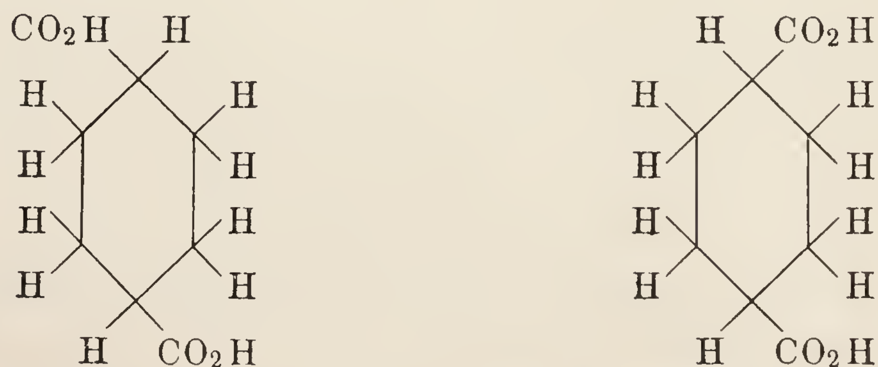
[1]) Braunschweig 1881.

[2]) Chemische Probleme der Gegenwart, S. 21. Heidelberg 1890.

[3]) An der Bahre von Wislicenus äußerte sein Leipziger Kollege Ostwald: „Es ist uns allen noch in frischester Erinnerung, wie außerordentlich belebend diese Arbeit sowohl in den weiteren Kreisen der Fachgenossen, wie auch in den engeren der Schüler gewirkt hat. Im Ernst und Scherz beherrschte das Kohlenstofftetraeder das Denken der chemischen Kreise und eine ungezählte Fülle von einzelnen Arbeiten erwuchs aus diesen belebenden Anregungen.“

Die Erklärungsversuche von Wislicenus in bezug auf das Verhalten der geometrisch isomeren Verbindungen hatten jedoch auch ihre Schwächen, welche zum Widerspruch aufforderten. Besonders Michael, welcher sich viel mit der „Alloisomerie“ beschäftigte und sich ganz ablehnend gegen die stereochemische Auffassung verhielt, machte auf diese Schwächen aufmerksam. Seine Kritik richtete sich jedoch meistens gegen einzelne Punkte in den Wislicenusschen Ausführungen und waren zum Teil begründet. Im großen und ganzen sind jedoch die Deutungen, welche Wislicenus den in der Abhandlung behandelten Erscheinungen gab, angenommen worden und haben sich als richtig erwiesen. Viele früheren irrigen Angaben sind durch dieselben, zum Teil von ihm selbst, zum Teil von anderen Forschern, richtig gestellt und unbekannte isomere Verbindungen, die vorauszusehen waren, in manchen Fällen gewonnen worden.

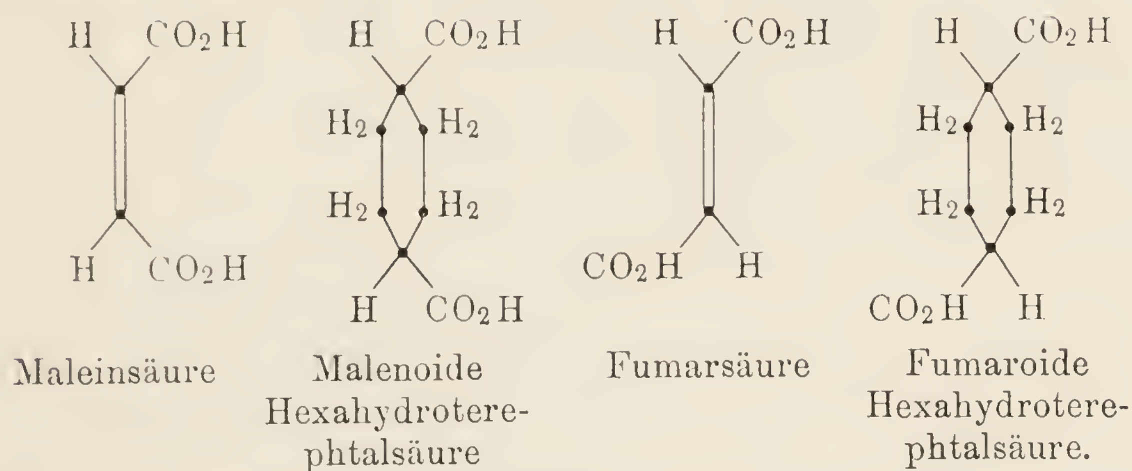
Eine wichtige Erweiterung des Begriffes und des Gebietes der geometrischen Isomerie ist in diesem Zusammenhange noch zu erwähnen. Van't Hoff hatte schon (1875) ausgesprochen, daß die Isomerie zwischen Hydromellithsäure und Isohydromellithsäure auf einer Verschiedenheit in der räumlichen Konfiguration beruhe. Bei seinen schon früher erwähnten umfassenden Untersuchungen über die hydrierten Benzolderivate hatte Baeyer[1]) gefunden, daß auch die Hexahydroterephtalsäuren und ihre Derivate in zwei entsprechenden Formen vorkommen. Durch Modelle läßt sich klarlegen, daß die folgenden zwei Formen der Hexahydroterephtalsäure



nicht identisch sind. Die zwei Kohlenstoffatome, an denen die Karboxyle haften, sind zwar nicht jedes an sich asymmetrisch, aber sie werden beide durcheinander asymmetrisch. Die Asymmetrie und die Isomerie hört auf, sobald das eine Karboxyl durch Wasserstoff ersetzt wird (Hexahydrobenzoesäure). Baeyer nannte diese Form der Asymmetrie, „welche den ringförmigen Gebilden

[1]) Ann. d. Chem. **245**, 128.

eigentümlich ist", relative Asymmetrie. Diese Isomerie ist indessen keine gesondert dastehende Erscheinung. Wie schon Baeyer selbst betonte, ist sie ihrem Wesen nach der zwischen Fumarsäure und Maleinsäure waltenden Isomerie völlig analog. Gerade wie durch die doppelte Bindung wird auch durch die ringförmige Verkettung die Drehungsmöglichkeit der Kohlenstoffsysteme um die gemeinsame Achse aufgehoben, und die Gleichgewichtslagen fixiert. Auch die aneinander doppelt gebundenen Kohlenstoffatome können als ein Ringgebilde betrachtet werden (was schon Kekulé 1865 ausgesprochen hatte). Die Analogie zwischen den beiden Formen von Isomerie tritt deutlich hervor, z. B. in folgenden projektivischen Formeln (die Punkte bezeichnen Kohlenstoffatome):



Maleinsäure — Malenoide Hexahydroterephtalsäure — Fumarsäure — Fumaroide Hexahydroterephtalsäure.

Die angestellten Betrachtungen bilden, sagt Baeyer nur eine Erweiterung der Lehre von der geometrischen Isomerie, „indem diese bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Spezialfall der Isomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden erscheint". Wie Beckmann kurz nachher zeigte, ließen sich diese Vorstellungen auch auf dem Terpengebiete gut verwerten, zunächst zur Erklärung der Beziehungen zwischen Rechts- und Linksmenthon.

In Zusammenhang mit diesen Betrachtungen hat Baeyer die Bezeichnungen cis und cis-trans (später verkürzt zu trans) für geometrisch isomere Verbindungen mit Doppelbindung oder ringförmiger Verkettung eingeführt.

So weit war man auf dem stereochemischen Gebiet am Ende der achtziger Jahre gekommen. Von nun an wurde die Zahl der Chemiker, welche sich zielbewußt mit stereochemischen Forschungen beschäftigten, von Jahr zu Jahr größer. Auch die Stereochemie des Stickstoffs wurde nun Gegenstand systematischer Bearbeitungen.

XVII.

Die synthetische Richtung in der organischen Chemie. Elementarsynthesen von Berthelot. Die synthetischen Methoden. Synthesen organischer Naturprodukte. Ältere Synthesen. Alizarin. Indigo. Zuckerarten und ihre Derivate. Purinverbindungen. Verschiedene Pflanzenstoffe. Alkaloide. Terpene, Campher, Kautschuk. Synthetische Versuche auf dem Gebiete der Eiweißkörper. Depside, Gerbstoffe.

„Die Geschichte der Wissenschaften gibt uns die tröstliche Gewißheit, daß wir auf dem Wege des Versuches und der Beobachtung dahin gelangen werden, die Wunder des organischen Lebens zu entschleiern, daß wir imstande sein werden, über alle Ursachen, welche Anteil an den Lebenserscheinungen nehmen, bestimmtere Aufschlüsse zu erhalten.“

Liebig.

Lavoisier hatte die Chemie als die „Wissenschaft der Analyse“ definiert. „Sie nähert sich“, sagt er, „ihrem Ziel und ihrer Vollendung durch wiederholte Zerlegung der Körper in einfachere und immer einfachere Bestandteile.“ Es lag auch in der Natur der Sache, daß die Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie anfangs rein analytischer Art waren. Die künstlichen organischen Verbindungen waren mehr oder weniger direkte Zersetzungsprodukte der in der organischen Natur vorkommenden Stoffe. Die Auffassung, daß die Synthese ein Vorrecht der Natur, daß diese an das organische Leben gebunden sei, war, wie früher erwähnt, bis in die vierziger Jahre allgemein. Wenn dies für die organische Synthese überhaupt zutreffend war, so hatte es um so mehr Gültigkeit in bezug auf die Elementarsynthese der organischen Verbindungen, ihre Bildung aus den freien Elementen bzw. aus ihren einfachen anorganischen Derivaten (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Ammoniak).

Wöhlers künstliche Darstellung des Harnstoffs war keine vollständige Synthese, weil eine Cyanverbindung (Kaliumcyanat

bzw. Cyansäure) hier das Rohmaterial abgab und für ihre Bildung eine stickstoffhaltige organische Substanz nötig war. Sie übte tatsächlich nicht den Einfluß aus, der ihr später zugeschrieben wurde. Die erste vollständige organische Elementarsynthese war Kolbes Synthese der Essigsäure (1845). Er stellte aus dem Schwefelkohlenstoff und Chlor ein Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4, dar, das bei der Einwirkung hoher Temperatur in Chlor und Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, zerfällt, welches wieder von Chlor in Gegenwart von Wasser in Trichloressigsäure übergeführt wird. Diese konnte, wie Melsens kurz vorher gefunden (S. 121), durch Behandlung mit Kaliumamalgam in Essigsäure verwandelt werden. Diese Synthese stand doch lange vereinzelt und blieb ohne tiefere Bedeutung, weil die Essigsäure, wie Dumas sagt, „ein isoliertes Wesen in der Reihe der organischen Verbindungen“ war. Berthelot sah inzwischen deren Wichtigkeit ein. Er fand (1851), daß Essigsäuredämpfe, durch glühende Röhren geleitet, unter anderem Benzol und Naphthalin entstehen lassen und verband diese Beobachtung mit Kolbes Essigsäuresynthese.

Das größte Verdienst um die Ausbildung der organischen Synthese im oben angeführten beschränkten Sinne gebührt Berthelot, der hier ganz planmäßig zu Werke ging. Es gelang ihm im Jahre 1856 das Kohlenoxyd beim langen Erhitzen mit befeuchtetem Kaliumhydrat in ameisensaures Kalium zu verwandeln. Bei trockener Destillation des Calciumformiats beobachtete er die Bildung von Grubengas, Äthylen und Propylen. Das Äthylen konnte er vermittelst Schwefelsäure in Äthylalkohol überführen. Man hatte also die folgende synthetische Reihe:



$$CO \longrightarrow HCO_2H \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6O.$$

Es gelang ihm weiter, Kohlenwasserstoffe aus den Elementen selbst zu bereiten. Das Sumpfgas (Methan), welches Regnault früher aus Kohlenstofftetrachlorid durch Behandlung mit Kaliumamalgam dargestellt hatte, erhielt er, indem er Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über Kupfer leitete (1858). Das Sumpfgas führte er durch Vermittelung von Methylchlorid in Methylalkohol über, also die Reihe:



$$CS_2 \longrightarrow CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3OH.$$

Von höchstem Interesse war die Synthese des Acetylens [1]), welche Berthelot bewerkstelligte, indem er in einer Atmosphäre

---

[1]) Der Name Acetylen rührt von Berthelot her. Er bezeichnete nämlich die Kohlenwasserstoffgruppe C_2H_3 als Acetyl, also C_2H_2, Acetylen.

von Wasserstoff den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenpolen erzeugte (1862). Damit war die Brücke zwischen dem freien Kohlenstoff und den organischen Verbindungen definitiv geschlagen. Aus dem Acetylen stellte Berthelot Äthylen, daraus Alkohol, Äthyljodid usw. dar. Durch pyrogene Kondensation von Acetylen erhielt er Benzol, mit anderen Worten, das weite Gebiet der organischen Verbindungen lag der Synthese offen, in dem Maße, als die Methoden eines weiteren Aufbaues von hierher gehörigen Verbindungen ausgebildet wurde. „So fällt endlich“, sprach Berthelot, die Schranke, welche so lange die organische Chemie von der anorganischen getrennt hat.“ Schon im Jahre 1860 erschien seine bekannte wichtige Schrift: „Chimie organique, fondée sur la synthèse“.

Eine praktische Bedeutung für die organische Chemie hat die künstliche organische Elementarsynthese nicht erhalten, nicht einmal nachdem für das Acetylen eine viel einfachere synthetische Darstellungsweise entdeckt worden ist, nämlich die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid (Moissan, 1892), und das Methan aus Aluminiumcarbid (Moissan, 1894) oder durch katalytische Einwirkung bei höherer Temperatur aus den freien Elementen selbst oder aus Wasserstoff und den Oxyden des Kohlenstoffs erhalten worden ist (Sabatier und Senderens, 1902, Ipatiew). Die organische Natur oder deren Reste, die fossilen Bildungen, liefern immer noch direkt oder indirekt das Material für die Darstellung der organischen Verbindungen, mag diese in analytischer oder synthetischer Richtung gehen. Die Versuche, auf künstlichem Wege den Reduktionsprozeß durchzuführen, bei welchem in den Pflanzen, nämlich in ihren chlorophyllführenden Zellen, Kohlensäure und Wasser in Kohlenhydrat übergeführt wird, und welcher der ganzen organischen Stoffproduktion in der Natur zugrunde liegt, scheinen in neuester Zeit Erfolg gehabt zu haben. Durch die Photosynthese (ultraviolette Strahlen) haben Stoklasa und Zdobnicky sowie D. Berthelot aus den erwähnten einfachen Verbindungen Formaldehyd erhalten, welcher dann zu Zucker kondensiert wird.

Wenn auch die organische Synthese im oben erwähnten beschränkten Sinne wenig Ausbildung gefunden hat, so ist man in bezug auf die künstlichen synthetischen Darstellungen organischer Verbindungen, unter ihnen zahlreiche Naturprodukte sehr komplizierter Zusammensetzung, aus einfacheren Substanzen um so weiter gekommen. Bei der Zusammenkunft der British Association im

Jahre 1858 warf R. Owen in seiner Eröffnungsrede einen Blick auf die Entwickelungsmöglichkeiten der chemischen Synthese und äußerte: „Es ist unmöglich vorauszusehen, wie weit die Chemie schließlich kommen wird in ihrem Streben, bei der Bereitung für den Menschen notwendiger Produkte die vitalen Kräfte der Natur auszudrängen." Ein eigentümlicher Zufall fügte, daß Perkin bei derselben Gelegenheit den ersten synthetisch dargestellten organischen Farbstoff vorlegte.

Die rege Tätigkeit auf diesem bald sechs Dezennien lang bearbeiteten Felde hat Ergebnisse zutage gefördert, welche nicht nur über die Konstitution vieler bekannter Körper helles Licht verbreiten, sondern auch durch Auffindung und Darstellung neuer Stoffe das Gebiet der organischen Chemie fast ins Unendliche erweitert haben.

Die synthetische Richtung in der organischen Chemie trat in den vierziger Jahren schwach hervor, aber schon während des folgenden Dezenniums hatte sie schöne Gewinne zu verzeichnen und kam in der folgenden Zeit immer mehr in den Vordergrund. Der große Strom der Arbeiten warf sich auf das ergiebige Gebiet der Synthese. Die analytischen Untersuchungen hatten die Einsicht in die innere Zusammensetzung der Verbindungen gegeben, welche nötig war, um die synthetischen Versuche planmäßig auszuführen und Erfolg zu versprechen. Zufällige Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Synthese sind seltene Ausnahmen gewesen. Das Aufsuchen geeigneter synthetischer Reaktionen und die Ausbildung der Methoden für ihre Durchführung sind eine der Hauptaufgaben dieser Richtung gewesen [1]).

Eine der ältesten bekannten Reaktionen, deren sich die organische Synthese bediente, ist die Bildung der Alkylcyanide aus alkylschwefelsauren Salzen (Pelouze, 1834) oder aus Alkylhaloiden (Williamson, 1854) bei der Einwirkung von Cyankalium. Ihre eigentliche Bedeutung erhielt die Reaktion durch Kolbes Beobachtung (1848), daß diese Cyanide bei Verseifung in Carbonsäuren übergehen. Dadurch war der Grund zu einer allgemeinen einfachen Methode für die synthetische Bereitung der Säuren aus Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt gelegt.

---

[1]) Über die synthetischen Methoden siehe unter anderen: K. Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig 1889—1891; E. Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese, Berlin 1887.

Schon früh wurde auch die Bildung einer Säure aus einem Aldehyd und Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure beobachtet. Winckler erhielt (1832) aus blausäurehaltigem Bittermandelöl in dieser Weise die Mandelsäure. Nach derselben Methode wurde aus gewöhnlichem Aldehyd die Milchsäure von Wislicenus synthetisch gewonnen (1863). Diese Säure war schon früher von Strecker (1850) in etwas anderer Weise, nämlich aus Aldehydammoniak, bereitet worden. Das letztgenannte lieferte mit Cyanwasserstoff und folgender Verseifung Alanin (Amidopropionsäure), welches sich durch salpetrige Säure (die von Piria entdeckte Reaktion) in Milchsäure überführen ließ. Durch diese Reaktion war ein Weg gefunden nicht nur Oxysäuren, sondern auch die entsprechenden Aminosäuren zu gewinnen.

Die Halogenderivate der organischen Verbindungen erhielten eine immer größere Anwendung bei synthetischen Reaktionen, namentlich nachdem Hofmann mit Hilfe derselben die organischen Aminbasen gewonnen hatte. So stellte man die Amidosäuren durch Einwirkung von Ammoniak auf die halogensubstituierten Säuren dar, z. B. Glykokoll aus Bromessigsäure und Ammoniak (Perkin und Duppa, 1858). Bei Anwendung von Aminbasen bei dieser Reaktion wurden alkylsubstituierte Aminosäuren, die auch in der Natur vorkommen, gewonnen.

Aus den Alkyljodiden wurden, wie früher schon erwähnt, die wichtigen metallorganischen Verbindungen hergestellt. Den Ausgangspunkt für das große Gebiet der Synthese mittels dieser Verbindungen bilden die Zinkalkyle, deren Entdeckung von Frankland in das Jahr 1849 fällt. Aus denselben wurde zunächst eine Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe synthetisch gewonnen. Ferner führten Frankland und Duppa (1864) die Methode zur Darstellung gesättigter und ungesättigter Oxysäuren aus Oxalsäureester und Zinkalkylen in die Wissenschaft ein. Die von Rieth und Beilstein und von Wagner untersuchte Umsetzung von Zinkalkylen mit Aldehyden erschloß einen Zugang zu den sekundären Alkoholen, während Butlerow als Endprodukt der Reaktion zwischen Säurechloriden und Zinkalkylen die tertiären Alkohole gewann (1864).

Den Untersuchungen von Frankland über die Einwirkung von Zink auf Alkyljodide schloß sich die Beobachtung von Wurtz an (1853), daß Natriummetall sehr geeignet ist, Halogen aus den organischen Verbindungen zu entziehen, wobei die rückständigen Reste sich miteinander verbinden. So stellte er durch Vereinigung

zweier Alkyle miteinander gesättigte Kohlenwasserstoffe (Dialkyle) dar (s. S. 181). Im Jahre 1863 gelang es Fittig, auf diesem Wege (aus Brombenzol und Alkylbromid) die Homologen des Benzols zu gewinnen (s. S. 293). Seitdem führt die Methode den Namen Wurtz-Fittig-Synthese und hat eine sehr umfassende Anwendung erhalten. Zur Gewinnung zyklischer Verbindungen aus solcher mit offener Kohlenstoffkette wurde sie zuerst von Freund benutzt, welcher aus Trimethylenbromid bei Einwirkung von Natrium das Trimethylen gewann (1882). Dieser Methode analog ist die von Wislicenus 1868 in Anwendung gebrachte Eliminierung des Halogens durch fein verteiltes Silber (Synthese der Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure).

Ziehen wir noch in Betracht, daß eine bequeme Methode, die fetten Säuren in Aldehyde überzuführen, bekannt war, nämlich das Erhitzen ihrer Calciumsalze mit Calciumformiat (Williamson, Piria, Limpricht), daß die Aldehyde sich in Alkohole verwandeln ließen (Wurtz) und diese auch aus den Nitrilen (Alkylcyaniden) durch Vermittelung der Amine (Mendius, 1862) gewonnen werden konnten, so ist es ersichtlich, daß der Weg zum systematischen Aufbau verschiedener Körpergruppen und zunächst der der gesättigten Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren schon früh gebahnt war. Eine Lieblingsaufgabe der Chemiker wurde es, diese Verbindungen zu synthetisieren. Lieben und Rossi (1869—1871) haben eine Methode ausgebildet, nach der man, vom gewöhnlichen Alkohol ausgehend, leicht die ganze Reihe der normal primären Alkohole und der entsprechenden Aldehyde und Säuren synthetisch darstellen kann. Aus Äthylalkohol gewinnt man Äthylcyanid und Propionsäure, deren Calciumsalz, mit Calciumformiat erhitzt, Propionaldehyd liefert. Dieser gibt mit Wasserstoff Propylalkohol und aus letzterem erhält man dann Propylcyanid oder Butyronitril, das in Buttersäure, Butyrylaldehyd und Butylalkohol verwandelt werden kann. Durch Wiederholung dieser Reaktionsfolge kamen Lieben und Rossi bis zum Octylalkohol, $C_8H_{18}O$. Später hat Krafft (1882–1884) den Aufbau weiter geführt bis zum Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, welcher der Stearinsäure entspricht. Aus den Ketonen, welche bei der Trockendestillation der Calciumsalze der Fettsäuren entstehen, stellte Krafft durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor die höher molekularen gesättigten Kohlenwasserstoffe bis Pentatricontan, $C_{35}H_{72}$, dar.

Die Synthese der Salicylsäure von Kolbe und Lautemann (1860) durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenolnatrium,

die im Jahre 1874 von Kolbe vereinfacht wurde, und worauf sich die technische Gewinnung der Salicylsäure gründet, wurde schon in einem anderen Zusammenhange besprochen. Diese Methode hat allgemeine Anwendbarkeit zur Darstellung von Oxysäuren (mit Hydroxyl in Ortho- und Parastellung) erhalten. Dieser Reaktion analog ist die Synthese der Oxyaldehyde aus den Natriumverbindungen der Phenole durch Einwirkung von Chloroform (Reimer, 1876).

In dem bei Einwirkung von Natrium auf Essigäther gebildeten Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, lernte man eine Verbindung kennen, die sich in ausgiebigster Weise zu synthetischen Zwecken eignete. Die ersten Beobachtungen über Acetessigester rühren von Geuther (1863) her. Frankland und Duppa haben zuerst (von 1864 an) die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs in demselben durch Alkyle unter Vermittelung des Natriumacetessigesters beobachtet und untersucht. Die praktische und theoretische Bedeutung der Acetessigestersynthesen verdankt man aber den Forschungen, welche von Wislicenus und seinen Schülern im Jahre 1873 begonnen wurden und den Beweis lieferten, wie umfassend die Verwendbarkeit des Acetessigesters zu synthetischen Zwecken ist. Nicht nur Alkyle, sondern Reste der verschiedensten Art können in den Acetessigester eingeführt werden, und diese Ester lassen sich hydrolytisch spalten unter Bildung von Säuren (substituierten Essigsäuren) oder Ketonen (Säurespaltung, Ketonspaltung). Der Acetessigester ist seitdem ein allgemein gebrauchtes Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer langen Reihe von ein- und mehrbasischen Säuren, von Ketonen, Ketonsäuren usw. geworden, deren Kenntnis für die organische Chemie von größter Bedeutung gewesen ist.

Kaum weniger wichtig als Acetessigester ist der Malonsäureester, $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$, der auch eine sehr reaktionsfähige Natriumverbindung bildet. Seine Anwendbarkeit zu synthetischen Zwecken wurde zuerst von Conrad (1880) nachgewiesen und durch die Arbeiten von Bischoff, Guthzeit u. a. weiter klargelegt. Später sind auch andere Ester, $R.CH_2.COOAlk$, wo R ein Radikal negativer Natur ist, zu gleichartigen Synthesen in Anwendung gekommen.

Der Acetessigesterbildung analog sind andere Reaktionen, die bei Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Säureester stattfinden und zum Teil auch für die Synthese Bedeutung erlangt haben, z. B. die Bildung des zyklischen Succinylobernstein-

säureesters aus Bernsteinsäureester (Herrmann, 1882) sowie die von Claisen und W. Wislicenus untersuchten Reaktionen zwischen Oxaläther, Ameisensäureester, Ketonen u. a. mit Fettsäureestern bei Gegenwart von Natriumäthylat.

Von Synthesen allgemeinerer Art, die auf Halogenwasserstoffabspaltung zwischen zwei Molekülen beruhen, sind zu erwähnen die von Zincke (1870), bei der Zinkstaub in Anwendung kommt, und die Friedel-Craftsche Reaktion (1877), die bei Gegenwart von Aluminiumchlorid stattfindet. Beide, und namentlich die letztere, haben eine ausgedehnte Verwendung zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ketone und anderer Verbindungen (Elbs, Greene, Gustavson, Linebarger), auch solcher mit sehr hohem Molekulargewicht (z. B. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$, E. und O. Fischer, 1878, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Anschütz, 1883, Perylen, $C_{20}H_{12}$, Benzdianthron, $C_{28}H_{14}O_2$, u. a., Scholl, Seer, 1910) gefunden.

Auf die Fähigkeit der Aldehyde und Ketone, mit anderen Verbindungen leicht in Reaktion zu treten, gründen sich zahlreiche Möglichkeiten und Methoden, organische Körper synthetisch aufzubauen. Die erste Reaktion dieser Art wurde schon im Jahre 1856 von Chiozza gemacht, der Zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, erhielt, indem er Bittermandelöl mit Aldehyd und Salzsäure erhitzte. Die Kondensation zwischen Aldehyden und Säuren, als Natriumsalze angewandt, bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, wurde von Perkin (1856) als eine allgemeine Methode zur Gewinnung ungesättigter Säuren ausgebildet (Perkins Reaktion). Dieselbe ist später von Fittig und durch Arbeiten von Baeyer, E. und O. Fischer, Gräbe, Kekulé, Fittig, Lieben, V. Meyer u. a. modifiziert und erweitert worden. In den achtziger und neunziger Jahren ist dann diese Fähigkeit der Aldehyde und Ketone, verschiedenartige Verbindungen zu addieren, unter den mannigfaltigsten Umständen Wasser abzuspalten, sich zu kondensieren und polymerisieren, zum Zwecke der Synthese nach vielen Richtungen hin ausgenutzt worden (Claisen, Klingemann, Ruhemann, Japp, Knoevenagel, Stobbe, Bistrzycki, L. Wolff, Vorländer u. a.)

Diesen Reaktionen schließen sich die inneren Kondensationen an, welche meistens die Bildung zyklischer Verbindungen aus solchen mit offener Verkettung veranlassen (Bildung von carbozyklischen Verbindungen, Furan- und Pyrrolsynthesen u. a.). Besonders wichtig sind die verschiedenartigen „Orthokondensationen“,

bei denen an den Benzolkern gebundene Seitenketten unter Ringschließung miteinander in Reaktion treten und zur Bildung der verschiedenartigsten mehrkernigen zyklischen Verbindungen führen. Der Vorgang wurde zuerst von Hobrecker beobachtet (1872) und von Hübner als eine für die Orthoverbindungen gegenüber den Meta- und Paraverbindungen eigentümliche Reaktion erkannt, welche von Ladenburg (Synthese der Aldehydinbasen oder Benzimidazole) bestätigt wurde (1877). Eingehend wurde dann diese innere Kondensation von Baeyer studiert, dessen Untersuchungen in der Synthese des Oxindols und Chinolins ihre schönsten Früchte trugen (1879). Zu den historisch wichtigsten und am allgemeinsten angewandten synthetischen Reaktionen, die auf solchen inneren Kondensationen beruhen, gehören weiter die Chinolinsynthese von Skraup (1880), die Chinaldinsynthese von Doebner und v. Miller (1881), die Indolsynthesen von E. Fischer (1886), die Chinoxalinsynthesen von Hinsberg (1884) und zahlreiche andere.

Aus praktischen Gründen müssen wir auf ein weiteres Eingehen auf die Entwickelung der synthetischen Methoden während der letzten Zeit verzichten, die ein umfassendes Kapitel innerhalb der organischen Chemie bilden. Die älteren klassischen Methoden sind verbessert und neue aufgefunden worden. Nur eine in neuerer Zeit entdeckte Reaktion mag hier noch Erwähnung finden, nämlich die nach Grignard genannte Reaktion (1901), auf die Barbier zuerst aufmerksam machte, und welche auf der großen Reaktionsfähigkeit der Magnesiumalkylhaloide, MgJR, und analoger Verbindungen in Ätherlösung (oder Xylollösung) beruht. Die Methode schließt sich den früher bekannten Synthesen mittels der metallorganischen Verbindungen, speziell der von Saytzew (Behandlung der Ketone mit Zink und Halogenalkylen) an, ist aber viel einfacher und vielseitiger anwendbar als diese. Sie hat sich außerordentlich schnell Eingang verschafft und in kurzer Zeit eine hervorragende Bedeutung für den Ausbau der organischen Chemie, für die Synthese der verschiedenartigsten Verbindungen in wunderbarem Reichtum (gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren, Terpene, Campher und diesen nahestehender Verbindungen, verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen usw.) erhalten[1]. Zahl-

[1]) Siehe unter anderen J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. (Ahrens Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **10**, Heft 3/4; **13**, Heft 11/12, 1905 u. 1908.

reiche Forscher waren hier systematisch tätig, andere haben das Gebiet gestreift. Wir nennen nur die Namen: Grignard, Sabatier, Mailhe, Murat, Béhal, Bodroux, Tiffeneau, Stadnikow, Tschelinzew, Tschitschibabin, Oddo (Pyrrolverbindungen), Hell, Sudborough, Henry, Klages, Blaise, Zelinsky, F. Sachs, Kohler, Paal, Freund (Alkaloidchemie), Rupe, Houben, Gattermann und v. Braun, der teils nach der Grignardschen, teils nach anderen Methoden umfassende Synthesen von fettaromatischen Verbindungen ausgeführt hat.

Es verdient in diesem Zusammenhange bemerkt zu werden, daß nach den glänzenden Untersuchungen von Willstätter, der Chlorophyllfarbstoff, dieser wichtige Träger der organischen Synthese bei den Pflanzen, Magnesium in organischer Bindung enthält. Diese Tatsache ist gewiß nicht ohne Bedeutung für den Chemismus des in den grünen Zellen stattfindenden Aufbaues komplizierter organischer Substanzen aus den einfach zusammengesetzten Verbindungen, welche von der Pflanze assimiliert werden (s. Kap. XXIII).

Die rein synthetischen Methoden sind allmählich durch zahlreiche andere Reaktionen, sogenannte Metamorphosreaktionen — Oxydations-, Reduktions-, Substitutions-, Additions- und Spaltungsvorgänge — ergänzt worden, die als Hilfsmittel bei den präparativen Aufgaben in Anwendung kommen und somit auch der Synthese dienen können [1]). Während z. B. die Hydrierungen früher ausschließlich mittels des Wasserstoffs in statu nascendi (Natriumamalgam, Zink und Salzsäure usw.) ausgeführt wurden, sind in neuerer Zeit die katalytischen Hydrierungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen, Nickel oder anderen fein verteilten Metallen (Paal, Fokin, Skita, Sabatier u. a.) eingeführt worden, welche Methoden, je nach der Natur der Verbindungen, eine individuelle Wahl erlauben. Auch verschiedene andere katalytische Methoden, die zu mannigfaltigen Produkten führen und auch direkt der Synthese dienen können, kommen seit einigen Jahren bei den präparativen Arbeiten auf dem organischen Gebiete in Betracht (Sabatier, Mailhe, Boeseken, Senderens, Ipatiew und andere). Für die Alkylierungen, die auch bei der Synthese von Naturprodukten sehr wichtig sind, sind neue Verfahrungsweisen gefunden worden, wie Alkyljodid und Natriumamid (Haller), Behandlung mit Alkylsulfat (Ullmann) oder mit Diazomethan

[1]) Siehe Th. Weyl, Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1908—12.

(v. Pechmann). Unter den Methoden zur Einführung von organischen Säureresten in Oxy- und Amidoverbindungen hat speziell die Baumann-Schottensche Benzoylierungsmethode (Benzoylchlorid und Kaliumhydrat) allgemeine und wichtige Anwendung erhalten. Daß sich mit Hilfe der Sulfosäuren und Diazoverbindungen, namentlich in der aromatischen Reihe, zahlreiche verschiedenartige Substitutionsprodukte gewinnen lassen und deswegen als Vermittler der Synthese wichtig sind, ist schon in einem anderen Zusammenhange erwähnt.

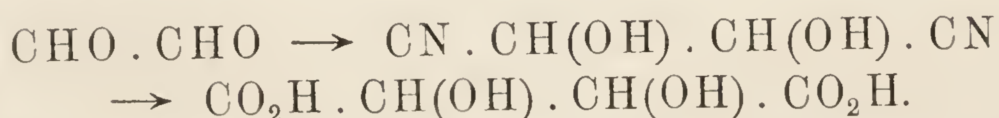
Der Synthese muß nicht nur ein eingehendes Studium über das chemische Verhalten der betreffenden Verbindung vorausgehen, sondern meistens auch ein systematischer Abbau, um die verschiedenen komponierenden Teile der Verbindung klarzulegen, eine Aufgabe, die sich bei kompliziert zusammengesetzten Körpern, wie es z. B. die Naturprodukte öfters sind, sehr schwierig gestalten kann. Aber auch für diesen Abbau ist im Laufe der Zeit als Resultat emsiger Arbeit — parallel mit der Entwickelung der Synthese selbst — eine Methodik ausgebildet worden (Spaltung durch Hydrolyse, gemäßigte Oxydation und Reduktion usw.), welche einen so hohen Grad von Vervollkommnung erreicht, daß die diesbezüglichen Untersuchungen — nach Wallachs Worten — „mit ähnlicher Sicherheit gehandhabt werden können, wie etwa der analytische Gang zur Auffindung der Elemente in einer unorganischen Substanz“.

In dem oben Angeführten sind nur einige wichtigere unter den überaus zahlreichen zur Synthese geeigneten Reaktionen, welche allmählich bekannt geworden, berücksichtigt. Für die Mehrzahl der Klassen organischer Verbindungen liegt heutzutage die Sache so, daß man, sobald die Darstellung einer Substanz in Frage kommt, deren Konstitution durch Abbau usw. vollständig oder annähernd klargelegt ist, die Wahl unter verschiedenen Wegen hat, die zum Aufbau derselben aus einfacherem Ausgangsmaterial führen. Die Synthese wird dann oft nur als letztes Prüfungsmittel für die Richtigkeit der vermuteten Konstitution ins Feld geführt. Ein richtiges „chemisches Gefühl“ in der Auswahl der verschiedenen Wege ist oft für das Gelingen der Synthese maßgebend. Eine schematische Anwendung gewisser erprobter Methoden führt keineswegs immer zum Ziele. Die Synthese erfordert oft eine ganz „individuelle“ Behandlung des Stoffes.

Wenn wir nun die wichtigsten Fortschritte bei der künstlichen synthetischen Darstellung der organischen Naturprodukte

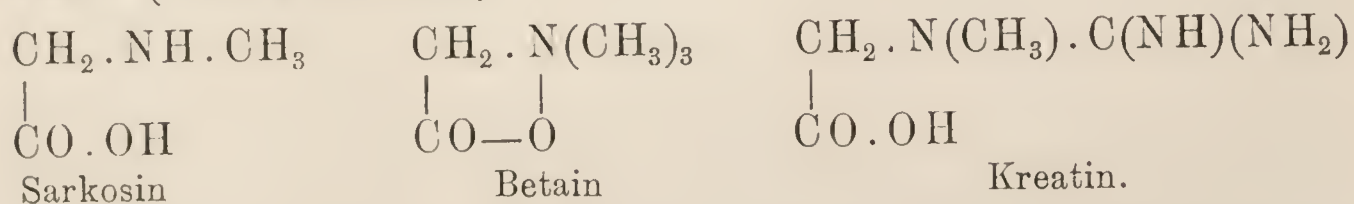
kurz besprechen wollen, so geschieht dies keineswegs, um dem Begriff der organischen Synthese diese spezielle Begrenzung zu geben, sondern weil diese Synthesen immer ein besonderes Interesse beansprucht haben und zugleich gewissermaßen für die synthetische Richtung in der organischen Chemie typisch gewesen sind. Seine Abhandlung über das Taurin (1854) begann Strecker mit den Worten: „Die künstliche Bildung der in der Natur sich findenden Stoffe kann man als das Ziel ansehen, nach welchem die organische Chemie strebt.“ Wenn dies auch nicht mehr wörtlich zutrifft, so war doch dieses Streben immer ein hohes Ziel der organischen Synthese und wird es auch zukünftig sein.

Die ersten organischen Naturprodukte, welche auf künstlichem Wege durch Synthese dargestellt wurden, waren verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung. Mehrere derselben sind schon in anderem Zusammenhange erwähnt worden, wie die des Harnstoffes (S. 37), der Milchsäure (S. 166) und der Salicylsäure (S. 232). Im Jahre 1861 wurden die Äpfelsäure und die Traubensäure aus Brom- bzw. Dibrombernsteinsäure künstlich erhalten (Kekulé, Frankland und Duppa). Die Synthese wurde eine vollständige, als Jungfleisch (1875) die Dibrombernsteinsäure aus Acetylen durch die Zwischenstufen: Äthylen, Äthylencyanid, Bernsteinsäure aufbaute. Auch andere künstliche Darstellungsmethoden der Weinsäure (Traubensäure) wurden schon früh aufgefunden, wie z. B. ihre Bildung aus Glyoxal durch die Cyanhydrinreaktion (Schöyen, 1864):



$$CHO.CHO \rightarrow CN.CH(OH).CH(OH).CN \rightarrow CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

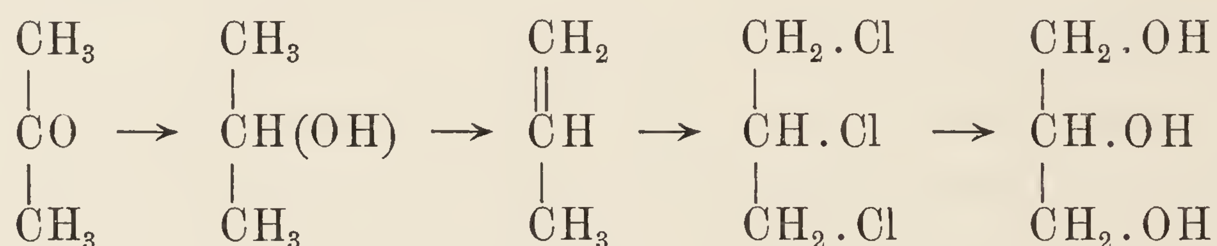
Von älteren Synthesen basischer Verbindungen, die in der Natur vorkommen, sind zu erwähnen die des Taurins (Strecker, Kolbe, 1862), die des Sarkosins (Volhard, 1862) und des Betains (Liebreich, 1869), welche durch Einwirkung von Methylamin bzw. Trimethylamin auf Chloressigsäure erhalten wurden, sowie die des wichtigen Bestandteiles des Muskelsaftes, des Kreatins, welches aus Sarkosin durch Verbindung mit Cyanamid gewonnen wurde (Volhard, 1868):



Zu dieser Zeit waren derartige Synthesen etwas sehr Seltenes und geeignet, in hohem Grade das Interesse der chemischen Welt

zu erwecken. Denselben schließt sich der später (1883) durchgeführte künstliche Aufbau des Tyrosins an (Erlenmeyer und Lipp).

Von den drei großen Gruppen der organischen Natur, Fette, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, wurde die erstgenannte schon früh der chemischen Erforschung erschlossen und auch der Synthese zugänglich. Es gelang schon Berthelot bei seinen Untersuchungen über diese Körpergruppe (s. S. 202), die Fette aus ihren Komponenten, Glycerin und Fettsäure, künstlich zu gewinnen. Der Aufbau wurde vervollständigt durch die Synthese des Glycerins von Friedel und Silva (1872). Sie gingen von Aceton aus, führten es in Isopropylalkohol und diesen weiter in Propylen, Propylenchlorid und Trichlorhydrin über, welches beim Erhitzen mit Wasser Glycerin liefert:



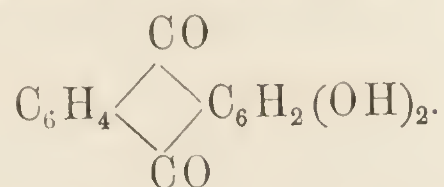
Das Glycerin ist „das Tor geworden, durch welches die Synthese zu den natürlichen Zuckern gelangen konnte". Ehe wir aber zu den überaus wichtigen synthetischen Untersuchungen auf dem Zuckergebiete übergehen, müssen wir erst aus chronologischen Gründen einige andere Gewinnungen auf dem Gebiete der synthetischen Darstellung der Pflanzenstoffe berücksichtigen.

Alle diese Synthesen bezogen sich auf Verbindungen einfacherer Zusammensetzung uud Konstitution. Mit einem um so größeren Interesse wurde die Mitteilung von der Synthese des Hauptbestandteiles des Krappfarbstoffes, des Alizarins, empfangen, welche von Gräbe und Liebermann — der eine Assistent, der andere Praktikant in Baeyers Laboratorium — im Jahre 1868 ausgeführt wurde [1]). Sie war durch eine eingehende Untersuchung des Farbstoffes vorbereitet. Baeyer, der damals schon mit seinen Indigoarbeiten beschäftigt war, hatte in der Destillation mit Zinkstaub ein Mittel gefunden, die sauerstoffhaltigen organischen Stoffe zu ihren Muttersubstanzen zu reduzieren. Als Gräbe und Liebermann das Alizarin dieser Reaktion unterwarfen, erhielten sie Anthracen, ein ganz unerwartetes Resultat, denn der Farbstoff wurde als ein Naphtalinderivat angesehen. Durch Kombination

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **2**, 14, 332.

mit anderen Beobachtungen sahen sie sich veranlaßt, das Alizarin als ein Dioxyanthrachinon zu betrachten:



Es gelang Gräbe und Liebermann, das Alizarin aus Dibromanthrachinon durch Schmelzen mit Kali zu gewinnen. Im folgenden Jahre fanden sie gemeinschaftlich mit Caro einen besseren Weg zur Synthese, nämlich über die Anthrachinonsulfosäure.

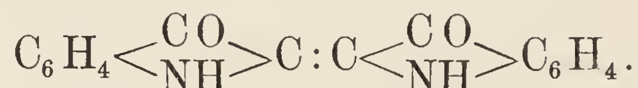
So wurde zum erstenmale ein in der Natur vorkommender Farbstoff künstlich dargestellt, und es lag hier eine vollständige Synthese vor, da Limpricht zwei Jahre vorher gefunden hatte, daß Benzoylchlorid in Anthracen verwandelt werden kann. Bemerkenswert und gewissermaßen auf einem Zufall beruhend ist, daß bei der erwähnten Reaktion gerade das Alizarin und nicht eins der anderen Dioxyanthrachinone erhalten wurde, von denen der Theorie nach zehn existieren können. Von dieser Entdeckung hatte Liebig schon Jahrzehnte vorher prophezeit. In seinen „Chemischen Briefen“ [1]) lesen wir folgendes: „Wir glauben, daß morgen oder übermorgen jemand ein Verfahren entdeckt, aus Steinkohlenteer den herrlichen Farbstoff des Krapps oder das wohltätige Chinin oder das Morphin zu machen.“

Das Alizarin gehörte zu den wertvollsten Farbstoffen, die damals in Gebrauch waren, und die Bedeutung der Synthese war deswegen um so größer. Gräbe und Liebermann äußerten: „Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt, sie technisch anwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp, die großen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nötig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandteil des Steinkohlenteeröles beruht.“ Es dauerte auch nicht lange, bis das künstliche Alizarin, dessen technische Darstellung die „Badische Anilin- und Sodafabrik“ sofort übernahm, den Krappfarbstoff verdrängt und den Krappbau vollständig vernichtet hatte. Die Jahresproduktion betrug anfangs etwa 50 000 kg, war aber 30 Jahre später auf 2 000 000 kg gestiegen. Andererseits ist der Preis dieses kostbaren Farbstoffes allmählich von 200 ℳ bis auf

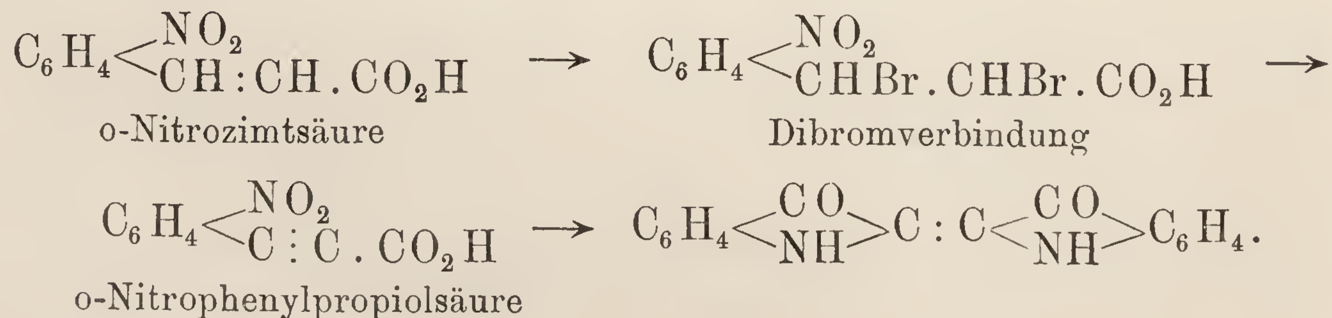
[1]) Dritte Auflage, S. 55.

etwa 6 ℳ pro Kilogramm gesunken, eine sprechende Illustration der ökonomischen Bedeutung, zu welcher ein glücklich ausgefallener, zielbewußter Laboratoriumsversuch auf dem Gebiete der organischen Chemie führen kann.

Die Synthese des Alizarins war ein glänzender Erfolg für die Forschung in der organischen Chemie und spornte zu weiteren Anstrengungen an. Man rechnete darauf, daß auch andere Pflanzenfarbstoffe künstlich darzustellen seien, und die Blicke wurden natürlich vor allem auf den wertvollsten unter ihnen, den Indigo, gerichtet. Bereits vorher, seit einigen Jahren, hatte Baeyer seine hervorragende Kraft an dessen Erforschung erprobt. Wir können dem Forscher nicht auf seinen langen schwierigen Pfaden folgen, sondern nur hervorheben, daß die Feststellung der Konstitution des Indigos ein eingehendes Studium zahlreicher nahestehender, zum Teil ganz neuer, eigenartiger Verbindungen, wie Indol, welches Baeyer als die Muttersubstanz des Indigos erkannte, Oxindol, Isatin, Indoxyl, Isatogen u. a. erforderte. Erst im Jahre 1883 gelang es Baeyer, den komplizierten Molekularbau des Indigotins (Hauptbestandteil des Farbstoffes) durch folgende Formel endgültig klarzulegen [1]):



Eine partielle Synthese des Indigos war schon im Jahre 1870 von Baeyer und Emmerling vollzogen worden, und noch ehe die Konstitution des Indigos ganz klargestellt war, glückte es Baeyer (1880), die vollständige Synthese des Farbstoffes aus Materialien durchzuführen, welche, wenn auch nicht im Steinkohlenteer fertig vorkommend, doch aus Bestandteilen desselben ohne besondere Schwierigkeiten herstellbar waren. Aus der o-Nitrozimtsäure stellte er unter Vermittelung der Nitrophenylbrompropionsäure die o-Nitrophenylpropiolsäure dar. Diese geht durch Reduktion in alkalischer Lösung mit Traubenzucker oder mit xanthogensaurem Natrium in Indigotin über.



[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 2204.

Auch nach verschiedenen anderen Reaktionen wurde der Indigo gewonnen. Für die Anordnung der Kohlenstoffatome in Indigo beweisend war die Synthese aus o-Dinitrodiphenylacetylen, $NO_2 . C_6H_4 . C : C . C : C . C_6H_4 . NO_2$, durch Reduktion (Baeyer, 1882). Eine der einfachsten und elegantesten Indigosynthesen war die durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Nitrobenzaldehyd und Aceton (Baeyer und Drewsen, 1882). Eine praktische Verwendung konnte der auf diesem Wege gewonnene künstliche Indigo seines hohen Preises wegen nicht erhalten. Die Reduktion der Nitrophenylpropiolsäure wurde jedoch zur direkten Erzeugung des Farbstoffes auf der Faser beim Druck verwendet — „Baeyers künstlicher Indigo" —, der Erfolg war aber kein besonders günstiger. Später wurden noch andere Gewinnungsmethoden entdeckt, von denen die von Heumann (1890) besonders zu erwähnen ist, nämlich das Schmelzen von Phenylglykokoll (aus Anthranilsäure) oder Phenylglykokollcarbonsäure mit Alkali.

Die Schwierigkeiten der technischen Verwertung bestanden vor allem in der Kostspieligkeit der nötigen Rohmaterialien. Diese Schwierigkeiten sind aber durch die energischen Bemühungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen und der Farbwerke von Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. überwunden. Sie brachten ziemlich gleichzeitig (1898) den künstlichen Indigo in den Handel, als Abschiedsgeschenk des letzten Jahrhunderts.

Die Gewinnung aus o-Nitrobenzaldehyd ist erst rentabel geworden, nachdem eine einfache Darstellung desselben aus o-Nitrotoluol geglückt ist. Das Heumannsche Verfahren konnte für die fabrikmäßige Gewinnung des Farbstoffes in Frage kommen, nachdem es gelungen war, die Anthranilsäure aus dem Naphtalin verhältnismäßig billig herzustellen. Das synthetische „Indigo-Rein" des Handels, welches reines Indigotin ist und nicht die Nebenstoffe des natürlichen Indigos enthält, hat mit Erfolg die Konkurrenz mit dem letztgenannten aufgenommen. Die Produktion des Pflanzenindigos ist immer mehr zurückgegangen und schon heute wird der größte Teil des Weltbedarfs durch den künstlichen Indigo gedeckt. Die ökonomische Bedeutung dieses Umschwunges erhellt daraus, daß der Wert des früher jährlich verbrauchten Indigos auf 50 bis 60 Millionen Mark geschätzt wird.

Recht bemerkenswert ist, daß der kostbare Purpur der Alten, welcher aus der Purpurschnecke gewonnen wurde, sich als ein

Indigoderivat herausgestellt hat. Es gelang Friedländer (1909) nachzuweisen, daß es Dibromindigo ist, mit einer synthetisch gewonnenen Verbindung dieser Zusammensetzung identisch. Dieser Farbstoff ist die einzige in der Natur aufgefundene organische Bromverbindung.

Außer dem rein chemischen Interesse hatten also diese Farbstoffsynthesen (Alizarin, Indigo) eine große technische Bedeutung. An dieselben schließen sich die Synthesen verschiedener anderer Naturprodukte, welche ebenso von der Technik übernommen wurden. Aber von einem noch größeren wissenschaftlichen Interesse sind die synthetischen Untersuchungen, welche die biologischen Probleme berühren, welche sich also auf Stoffgruppen großer physiologischer Bedeutung beziehen. Unter ihnen begegnet uns zunächst die umfassende Gruppe der Kohlenhydrate.

Schon im Jahre 1861 fand Butlerow, daß sich Formaldehyd unter dem Einfluß von Kalkwasser in der Hitze polymerisiert und dabei einen Sirup gibt, welcher Zuckerreaktionen zeigt, aber nicht zu vergären war. Er nannte diese Substanz Methylenitan. Die Reaktion wurde 1885 von Loew weiter untersucht. Er fand, daß die Bildung der zuckerartigen Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, stellte für das Produkt die Formel $C_6H_{12}O_6$ auf und nannte sie Formose. Spätere Untersuchungen von E. Fischer haben ergeben, daß hier ein Gemenge von wenigstens zwei Zuckerarten vorliegt.

Die Zuckerbildung aus Formaldehyd konnte durch folgende Formel veranschaulicht werden:



$$6\,CH_2O = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.$$

Die Konstitution der einfachen Zuckerarten als Aldehyde von Hexaoxyhexan wurde schon im Jahre 1871 von Fittig richtig erkannt[1]) und durch spätere Untersuchungen, namentlich von Kiliani, bewiesen.

Einen anderen Weg zur Synthese der Zuckerarten schlugen E. Fischer und Tafel ein. Sie stellten 1887 den ersten einheitlichen Zucker künstlich dar[2]). Sie gingen von Glycerin aus bzw. von Akrolein, welches bei der Destillation des ersteren entsteht. Dieser ungesättigte Aldehyd nimmt zwei Bromatome auf unter Bildung eines Dibromids, welches durch Einwirkung von Barytwasser sich in eine zuckerartige Substanz umwandelt, gemäß

---

[1]) Über die Konstitution der sogenannten Kohlenhydrate. Tübingen 1871.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20**, 1092, 2566, 3386.

der Gleichung: $2\,C_3H_4Br_2O + 2\,Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2\,BaBr_2$. Aus dem sirupösen Produkt gelang es später mit Hilfe von Phenylhydrazin zwei Zuckerarten zu isolieren, welche wegen ihrer Bildung aus Akrolein α- und β-Akrose genannt wurden. Die α-Akrose hat sich als identisch mit dem einen Bestandteil des Methylenitans erwiesen.

Noch auf einem einfacheren und bequemeren Wege ließ sich das Glycerin für die Zuckersynthese verwenden. Es geht, wie Fischer und Tafel fanden, durch Oxydation in ein Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton über, das sich zuckerartig verhält und Glycerose (Triose, $C_3H_6O_3$) genannt wird. Bei Einwirkung verdünnter Alkalien wird die Glycerose polymerisiert unter Bildung des oben erwähnten Akrosegemisches.

Die gebildeten Zuckerarten wurden in diesem, wie in ähnlichen Fällen, in Form von Phenylhydrazinverbindungen, als „Osazone", abgeschieden. Das Osazon der α-Akrose war optisch inaktiv, zeigte aber sonst eine vollkommene Ähnlichkeit mit dem für Traubenzucker und Fruchtzucker gemeinsamen Osazon. Als es nach vielen Bemühungen gelang, durch eine günstige Methode die Osazone zu spalten und in die zugehörigen Zucker überzuführen, erhielt Fischer die freie Akrose, welche sich von Fruchtzucker (Fruktose) nur durch ihre optische Unwirksamkeit unterschied, also als die inaktive Modifikation derselben anzusehen war. Dieser Zucker müßte also spaltbar sein. Bei der Vergärung mit Hefe zeigte es sich tatsächlich, daß nur die linksdrehende Form, d. h. die gewöhnliche Fruktose sich zersetzte, während in der Lösung die rechtsdrehende Fruktose, also das optische Isomere des Fruchtzuckers, übrig blieb.

Um den gewöhnlichen Fruchtzucker zu erhalten, mußte ein Umweg gewählt werden. Nach verschiedenen Versuchen fand Fischer den richtigen. Wie alle Zuckerarten ließ sich auch die Akrose durch Reduktion in den entsprechenden, hier sechswertigen Alkohol, α-Akrit, überführen. Dieses ist die inaktive Form des Mannits. Durch gelinde Oxydation wurde sie in den entsprechenden Aldehydzucker (Aldose), inaktive Mannose, übergeführt, welche bei weiterer Oxydation die einbasische Mannonsäure liefert. Wie derartige Säuren überhaupt, konnte diese inaktive Säure mit Hilfe des Strychninsalzes in ihre optisch-aktiven Komponenten, d-Mannonsäure und l-Mannonsäure, gespalten werden. Die Überführung der Säuren der Zuckergruppe in die Zuckerarten bietet aber keine Schwierigkeit, da dieselben die Fähigkeit besitzen, Laktone

zu bilden, welche sich leicht zu Aldehyd, also zu einer Aldose, reduzieren lassen. Aus dem Lakton der d-Mannonsäure wurde somit die d-Mannose gewonnen, eine Zuckerart, die auch als Naturprodukt oder als Spaltungsprodukt verschiedener Kohlenhydrate bekannt ist und bei der Reduktion den gewöhnlichen Mannit liefert. Aus dem Osazon der d-Mannose wurde nun der entsprechende Ketonzucker (Ketose), die d-Fruktose, oder der gewöhnliche Fruchtzucker, gewonnen.

Nun kam der Traubenzucker (d-Glucose) an die Reihe. Weil dieser und die schon erwähnte d-Mannose dasselbe Osazon geben, konnte geschlossen werden, daß die Konfiguration der beiden stereoisomeren Körper sich nur wenig voneinander unterscheidet. War das richtig, so erschien es wahrscheinlich, daß sie sich durch Umlagerung ineinander überführen lassen müssen, wozu allerdings die Zuckerarten selbst sich nicht eignen, wohl aber die entsprechenden durch Oxydation gebildeten Säuren, Mannonsäure und Gluconsäure. Fischer erreichte dies tatsächlich durch Erhitzen der Säuren mit Chinolin oder Pyridin. So ging ein Teil der d-Mannonsäure in d-Gluconsäure über und aus der letzteren wurde durch Reduktion die entsprechende Aldose, d. h. die d-Glucose oder der gewöhnliche Traubenzucker, gewonnen. In ähnlicher Weise konnte aus der l-Mannose der optische Antipode des Traubenzuckers, l-Glucose erhalten werden. Dieses wichtige Resultat der Fischerschen Untersuchungen wurde im Jahre 1890 erreicht[1]). Das Ausgangsmaterial bei der Synthese der Fruktose und Glucose war das Glycerin, aber wie schon erwähnt, findet sich die α-Akrose auch unter den Kondensationsprodukten des Formaldehyds, und man war also tatsächlich imstande, „von den einfachsten Materialien der organischen Chemie oder selbst von der anorganischen Kohlensäure durch leicht verständliche Operationen bis zu den wichtigsten natürlichen Zuckern zu gelangen“. Die Bildung eines im Pflanzenreiche verbreiteten Zuckers aus Formaldehyd beansprucht auch deswegen Interesse, weil nach einer von Baeyer zuerst ausgesprochenen Hypothese die Kohlensäure, welche von den Pflanzen aufgenommen wird, zunächst zu Formaldehyd reduziert werde, der dann unmittelbar in Zucker übergehe.

Die Aufgabe der Zuckersynthese war aber hiermit nicht erledigt. Man hatte früher angenommen, daß alle einfachen Zuckerarten sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthielten, also nach der

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 799.

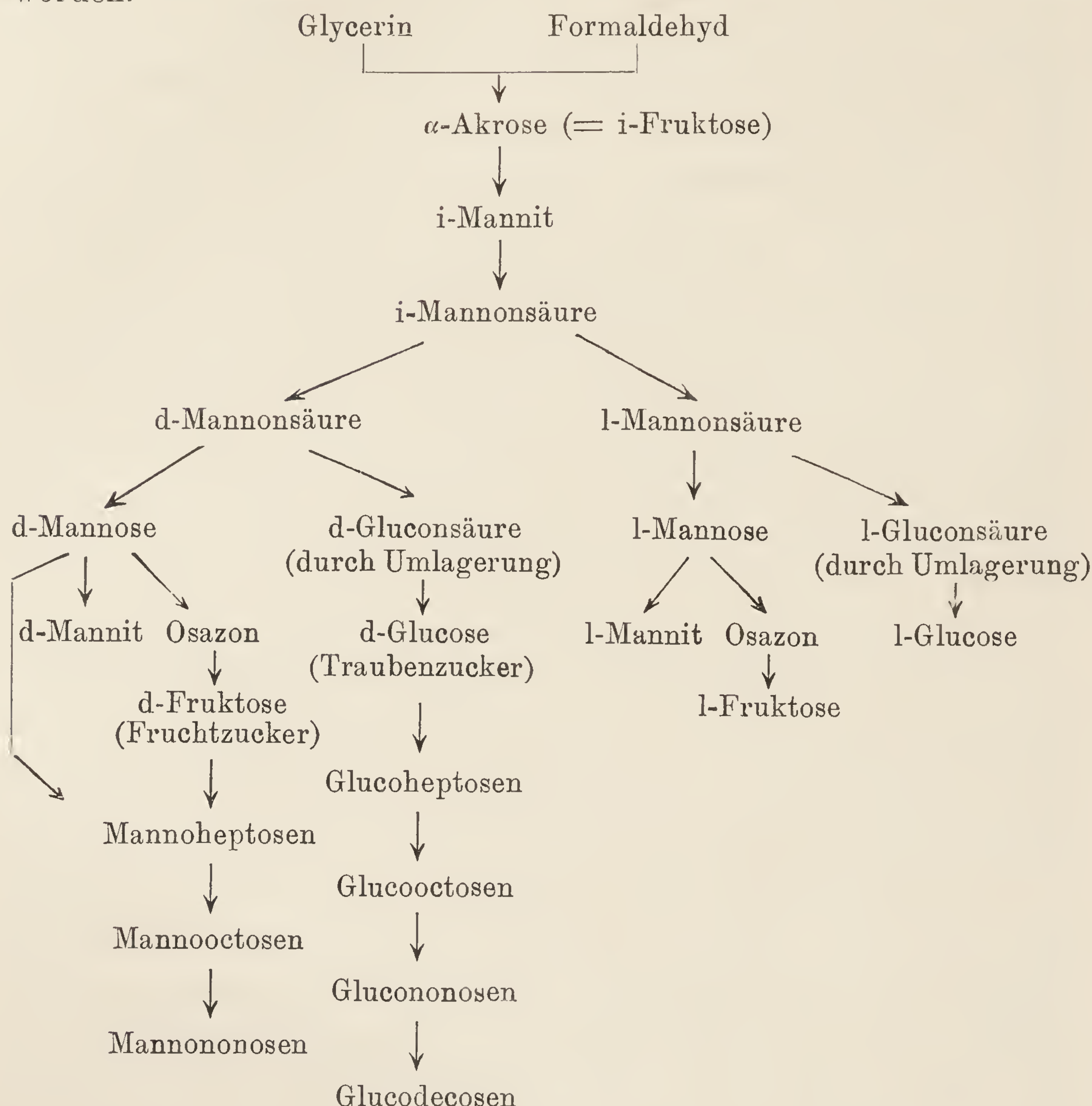
Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt waren. Bei seinen 1885—1887 ausgeführten bedeutungsvollen Untersuchungen, durch welche die Konstitution der Zuckerarten endgültig klargelegt wurde, hatte Kiliani auch gefunden, daß die von Scheibler (1869) entdeckte Arabinose nicht sechs, sondern nur fünf Kohlenstoffatome enthält. „Also führt", sagt er, „auch dieses Ergebnis zu dem Schluß, daß die seit lange bekannte Arabinose das bisher vermißte natürliche Zwischenglied zwischen Erythrit und Dextrose repräsentiert, und ein solches überraschendes Resultat erregte unwillkürlich den Gedanken, daß vielleicht bei genauerer Untersuchung noch mehrere der zahlreichen Körper, welche man bisher ohne weiteres unter die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ einreihte, sich als Glieder einer anderen Gruppe von Verbindungen mit niedrigerem oder auch höherem Kohlenstoffgehalt erweisen dürften." Die kurz vorher entdeckte Xylose stellte sich auch als eine „Pentose" heraus (Wheeler und Tollens, 1889).

Kiliani hatte (1885) die Tatsache festgestellt, daß die Zuckerarten, gleich den Aldehyden und Ketonen, Blausäure an die Carbonylgruppe anzulagern und so Cyanhydrine zu bilden vermögen. Durch Verseifen der letzteren erhält man Carbonsäuren, die ein Kohlenstoffatom mehr enthalten als die ursprüngliche Zuckerart. Da nun diese Säuren, wie erwähnt, leicht in Form ihrer Laktone zu Aldosen reduziert werden können, so gab diese Reaktion die Möglichkeit, Zuckerarten synthetisch aufzubauen aus solchen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Aus jedem Aldehydzucker können hierbei zwei neue kohlenstoffreichere Zuckerarten entstehen, da das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe durch die Blausäureaddition asymmetrisch wird.

Fischer führte auf diese Weise Pentosen in Hexosen über, z. B. l-Arabinose in l-Glucose und l-Mannose. Ebenso ließen sich die Hexosen, z. B. Glucose und Mannose, schrittweise in Zuckerarten mit sieben, acht und neun Kohlenstoffatomen (und Sauerstoffatomen), $C_7H_{14}O_7$ (Heptosen), $C_8H_{16}O_8$ (Octosen) und $C_9H_{18}O_9$ (Nonosen) überführen. „Wer Zeit, Mühe und Geld nicht scheut, wird noch einige Sprossen weiter auf dieser Leiter emporsteigen können." Die Synthese in dieser Richtung hat voraussichtlich keine Grenze. Philippe hat sie neulich (1910) bis Decose (Glucodecose), $C_{10}H_{20}O_{10}$, weitergeführt.

Im folgenden wird eine tabellarische Zusammenstellung der erwähnten Synthesen in der sogenannten Mannitgruppe gegeben.

Sie sind später noch durch die Darstellung neuer Zuckerarten, wie Gulose und Idose, und in anderer Hinsicht vervollständigt worden.



Es kann hier bemerkt werden, daß auch die zweite von den aus Glycerinaldehyd gewonnenen synthetischen Zuckerarten, die β-Akrose, sich als eine Ketohexose, und zwar als inaktive Sorbose (d, l-Sorbose), deren beide Komponenten in der Natur vorkommen, erwiesen hat (Schmitz, 1913).

Durch eine von Wohl (1893) entdeckte Methode, nämlich Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxime der Zuckerarten und Behandlung des gebildeten Cyanhydrins mit ammoniakalischer Silberlösung ist es gelungen, eine direkte Umkehrung der Kilianischen Synthese durchzuführen und die höheren Zuckerarten zu solchen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt abzubauen. Aus dem Traubenzucker erhält man so die d-Arabinose, aus dieser dann weiter eine Tetrose und so fort, so daß man auf diesem Wege

wieder zum Formaldehyd gelangen kann und damit den umgekehrten Weg, der zur Synthese der Zuckerarten führte, zurückgelegt hat.

Als die Synthese sich dieses Gebietes bemächtigte, waren im Pflanzen- und Tierreiche sechs einfache Zuckerarten (Monosaccharide) aufgefunden worden. Heutzutage sind etwa 50 bekannt, darunter 10 natürliche Stoffe, und für die meisten derselben ist nicht nur die chemische Konstitution, sondern auch die geometrische Konfiguration klargestellt worden. „Es ist ein Vorrecht der organischen Synthese, daß sie, wenn es ihr gelingt, in ein Gebiet einzudringen, der an enge Grenzen gebundenen Natur weit überlegen ist.“

Inzwischen hat sich die Synthese auch den Zuckerderivaten zugewandt. Allgemeineres Interesse bieten die Resultate bei den im Pflanzenreiche weit verbreiteten Glucosiden, die als Verbindungen der Zucker, öfters Traubenzucker, mit sehr verschiedenartigen anderen Stoffen zu betrachten sind. Auch ihre Bildung ist nicht mehr ein Reservatrecht der Natur. Die erste Glucosidsynthese wurde schon 1879 von Michael ausgeführt, indem er das Helicin durch Einwirkung von Acetochlorglucose auf Salicylaldehydkalium gewann. Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung künstlicher Glucoside hat E. Fischer aufgefunden. Erwärmt man eine verdünnte Lösung von Salzsäure in einem Alkohol mit einem Zucker, so bildet sich das Glucosid des betreffenden Alkohols. Durch Anwendung verschiedener Alkohole und Zuckerarten ist eine Menge künstlicher Glucoside gewonnen worden. Bei hochmolekularen Alkoholen und solchen, in denen der Zucker nicht löslich ist, hat Fischer mit Vorteil Acetobromglucose zur Synthese angewandt. Diese Synthesen sind in letzterer Zeit auch auf die mehrwertigen Phenole und Phenolsäuren ausgedehnt worden, wobei künstliche Gerbstoffe, z. B. Pentagalloylglucose und Glucoside der Digallussäure, welche tanninähnliche Stoffe sind, gewonnen wurden (Fischer und Freudenberg). An diesen synthetischen Arbeiten waren, außer Fischer und seinen Schülern, verschiedene Forscher beteiligt, wie Alberda van Ekenstein, Blanksma, Ryan u. a. Die synthetisierende Wirkung des Emulsins in bezug auf Glucosidbildung ist in der letzten Zeit namentlich von Bourquelot zur Darstellung verschiedener Alkylglucoside benutzt worden[1]).

[1]) Eine Zusammenstellung der künstlichen Glucoside findet sich in dem Artikel „Glucoside“ (von H. Euler und Lundberg) im Biochemischen Handlexikon, Berlin 1911.

Die letztgenannten Untersuchungen Fischers haben auch zu der überraschenden Erkenntnis geführt, daß zwischen den Glucosiden und den Polysacchariden kein prinzipieller Unterschied besteht. Jene sind nichts als die Glucoside des Zuckers selbst. Deswegen lassen sie sich auch nach denselben Methoden, die zur Bildung von Glucosiden führen, gewinnen. Man hat einige künstliche Disaccharide, zuerst die sogenannte Isomaltose (Fischer, 1890), jedoch nicht die wichtigsten unter ihnen, wie Rohrzucker und Maltose, bereiten können. Über die zu erwartenden Erfolge auf diesem Gebiete hat Fischer geäußert: „So dürftig diese Erfolge auch gegenüber der großen Zahl der Polysaccharide sein mögen, so genügen sie doch, prinzipiell die Möglichkeit der künstlichen Darstellung zu beweisen. Allerdings ist man noch weit davon entfernt, die wichtigsten Polysaccharide, Stärke und Cellulose, synthetisch zu bereiten, und wer dieses Ziel erreichen will, der wird nach leichteren und vollkommeneren Methoden sich umsehen müssen. Aber, daß das Problem nicht in den Bereich der Unmöglichkeit fällt, darüber darf man schon jetzt vollkommen beruhigt sein[1].“

Irgend eine technische Bedeutung haben die Synthesen auf dem Zuckergebiete bis jetzt nicht erlangt, und es ist wohl sehr fraglich, ob die Erzeugung der Kohlenhydrate jemals, oder sagen wir sicherheitshalber in absehbarer Zeit, von dem Ackerfelde in die chemische Fabrik übersiedeln wird. Für die biochemische Forschung sind aber die synthetischen Untersuchungen auf dem Zuckergebiete sehr wertvoll und anwendbar gewesen.

Eine andere Körpergruppe, in welcher die systematischen synthetischen Untersuchungen zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, bilden die sogenannten Purinverbindungen. Auch hier begegnet uns E. Fischers Name, als der Name dessen, der Ordnung und Klarheit in dieses zwar früher bearbeitete, aber doch dunkle Gebiet gebracht und reiche Ernten aus einem Boden gezogen hat, der anscheinend wenig fruchtbar war. Fischer bezeichnet selbst diese Arbeit als eine „außergewöhnlich große.“ Sie erstreckt sich über einen Zeitraum von beinahe 25 Jahren[2].

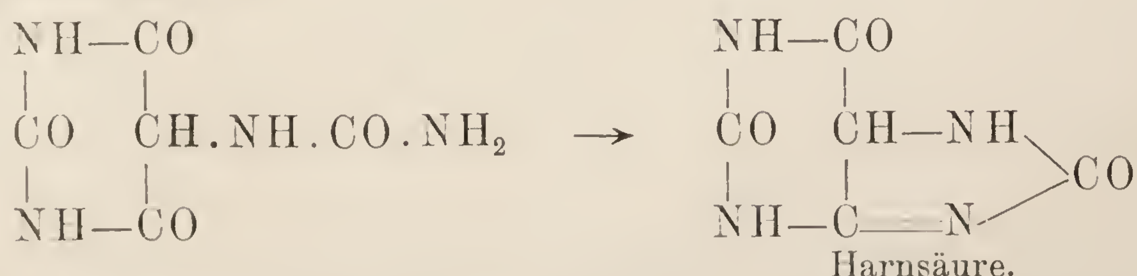
---

[1]) Fischers Untersuchungen auf diesem Gebiete sind zusammengestellt in seinem Werke „Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente 1884—1908“. Berlin 1909.

[2]) E. Fischer, Untersuchungen in der Puringruppe 1882—1906. Berlin 1907.

Auch hier haben wir mit physiologisch wichtigen Substanzen zu tun, welche allerdings nicht, wie die Kohlenhydrate, quantitativ eine große Rolle spielen, aber für den chemischen Haushalt der Zelle in qualitativer Hinsicht ein sehr wichtiges Material bilden. Außer der Harnsäure gehören zu dieser Gruppe vier weitere Stoffe des Tierlebens, das Xanthin, Hypoxanthin, Adenin und Guanin, von denen die drei ersten im Muskelfleisch, das letzte im Guano entdeckt wurden. Ihnen reihen sich drei Stoffe des Pflanzenreiches an, das Kaffein, Theobromin und Theophyllin, die wirksamen anregenden Bestandteile im Kaffee, Tee und Kakao. Außerdem hat die Synthese noch etwa 150 Glieder dieser Gruppe erzeugt, die in der Natur nicht aufgefunden worden sind.

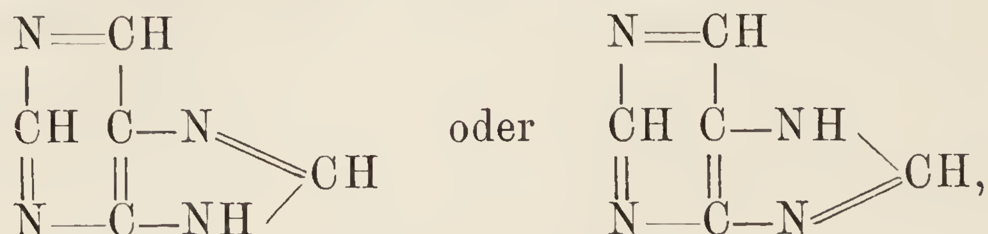
Der längst bekannte Repräsentant der Gruppe ist die Harnsäure, die, von Bergman und Scheele entdeckt, schon in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts der Gegenstand berühmter Untersuchungen von Liebig und Wöhler war. Später haben sich mehrere Forscher mit diesem Körper und seinen Derivaten beschäftigt, wie Baeyer (1863—1864), Strecker (1868), Grimaux (1877—1879) u. a., ohne daß es ihnen gelungen war, die chemische Natur desselben endgültig festzustellen. Die erste Synthese der Harnsäure gelang im Jahre 1882 Horbaczewski, der sie durch Schmelzen von Glykokoll und Harnstoff (später Trichlormilchsäure und Harnstoff) erhielt, eine Entdeckung, welche aber wenig fruchtbar blieb. Viel durchsichtiger und deshalb systematisch wertvoller war die zweite Synthese der Harnsäure von Behrend und Roosen (1888), welche den Acetessigester mit Harnstoff kombinierten, wobei Methyluracil erhalten wurde, das in Isodialursäure und diese mit Harnstoff weiter in Harnsäure übergeführt werden konnte. Die einfachste Harnsäuresynthese wurde 1895 von E. Fischer und Ach gefunden. Es gelang ihnen, aus der schon früher von Schlieper und Baeyer bereiteten Pseudoharnsäure die Elemente des Wassers zu entziehen, wobei die Harnsäure resultierte:



Harnsäure.

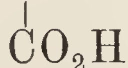
Die letztangeführte Formel für die Harnsäure, welche schon 1875 von Medicus aufgestellt worden war, wurde durch die Untersuchungen von Fischer bestätigt.

Fischer betrachtete die Harnsäure und die mit ihr verwandten Körper, obwohl sie eigentlich Diureide darstellen, als Substitutionsprodukte einer Base, $C_5H_4N_4$, die er Purin (aus purum und uricum) nannte. Diese Base wäre die Wasserstoffverbindung,



welche beide Formen im Tautomerieverhältnis (s. Kap. XIX) zueinander stehen. Die Harnsäure wäre demnach ein Trioxypurin, während Xanthin als ein Dioxy- und Hypoxanthin als ein Monooxypurin angesehen werden kann. Wird in dem Purin ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ersetzt, so resultiert das Adenin. Tritt außerdem noch ein Sauerstoffatom hinzu, so erscheint das Guanin. Kaffein ist ein Trimethyl-, Theobromin und Theophyllin sind Dimethyldioxypurine. Es ist Fischer gelungen, alle diese wichtigen Verbindungen zu synthetisieren (Theobromin und Xanthin im Jahre 1897) und dadurch auch ihre Konstitution klarzulegen. Die Synthesen wurden meistens durch die verschiedenen Chlorpurine bzw. Jodpurine vermittelt. Für die Physiologie und auch für die Pharmakologie sind diese Untersuchungen über die Purinkörper von weitgehender Bedeutung gewesen.

Inzwischen hatte die Synthese organischer Naturprodukte auch auf anderen Gebieten schöne Fortschritte gemacht. Die im Pflanzenreich sehr verbreitete Citronensäure, eine Oxytricarbonsäure, $CO_2H.CH_2.C(OH).CH_2.CO_2H$, war schon im Jahre 1881



von Grimaux und Adam aus Dichlorhydrin, $Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.Cl$, aufgebaut worden. Zehn Jahre später stellten Haller und Held dieselbe aus einem Cyanderivat des Acetessigesters, $CN.CH_2.CO.CH_2.OC_2H_5$, dar. Durch die Perkinsche Reaktion, aus Phenolaldehyden durch Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren, waren Cumarine gewonnen worden, unter diesen das gewöhnliche Cumarin, das innere Anhydrid der o-Cumarsäure, welches in mehreren wohlriechenden Pflanzen (Waldmeister u. a.) sich vorfindet (Perkin, Tiemann und Herzfeld, 1877.) Eine andere Synthese der Cumarine aus Äpfelsäure und Phenolen wurde von v. Pechmann aufgefunden, die in der Darstellung der im Pflanzenreich vorkommenden Oxycumarine, Umbelliferon und Dafnetin, gipfelte (1884).

Das Vanillin, der wohlriechende Bestandteil der Vanille, ein Methyläther des Protokatechualdehyds, $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$, ist nach verschiedenen Reaktionen synthetisch zugänglich. Die älteste Synthese desselben rührt von Tiemann und Reimer her (1876) und besteht in der Einführung der Aldehydgruppe (durch Chloroform) in Guajacol oder Brenzkatechinmethyläther, einen Bestandteil des Holzteers. Die technische Darstellung des künstlichen Vanillins ist keine Synthese, sondern ruht auf einem Abbau des Coniferins (Tiemann), eines aus dem Cambialsaft der Coniferen isolierten Glucosids. In diesem Zusammenhang kann erwähnt werden, daß Tiemann und Krüger im Jahre 1893 den „Veilchenduft", den riechenden Bestandteil der Iriswurzel untersucht und hinsichtlich seiner Konstitution aufgeklärt haben. Er ist ein Keton der Formel $CH_3.CO.C_{11}H_{17}$ und wurde Iron genannt. Die Versuche, denselben synthetisch, durch Kombinierung des Citrals mit Aceton, zu gewinnen, führten zu einem ihm isomeren Keton, das Ionon, welches dem Iron in seinem Geruche durchaus gleicht.

Auch die große und wichtige Gruppe der Pflanzenalkaloide hat sich allmählich der Synthese aufgeschlossen, nachdem einzelne hierher gehörige Verbindungen durch analytische Untersuchungen in bezug auf ihren inneren molekularen Bau erforscht worden sind [1]). Eine solche einheitliche, die ganze Gruppe umfassende Bearbeitung, wie die, welcher z. B. die Zuckerarten und Purinverbindungen unterzogen worden sind, konnte hier nicht in Frage kommen. Die Alkaloide bilden nicht eine solche einheitliche Gruppe nahe verwandter Körper, wie die erwähnten Verbindungen. Jedes einzelne Alkaloid ist sozusagen ein verschiedenes Forschungsgebiet, ein Problem für sich gewesen.

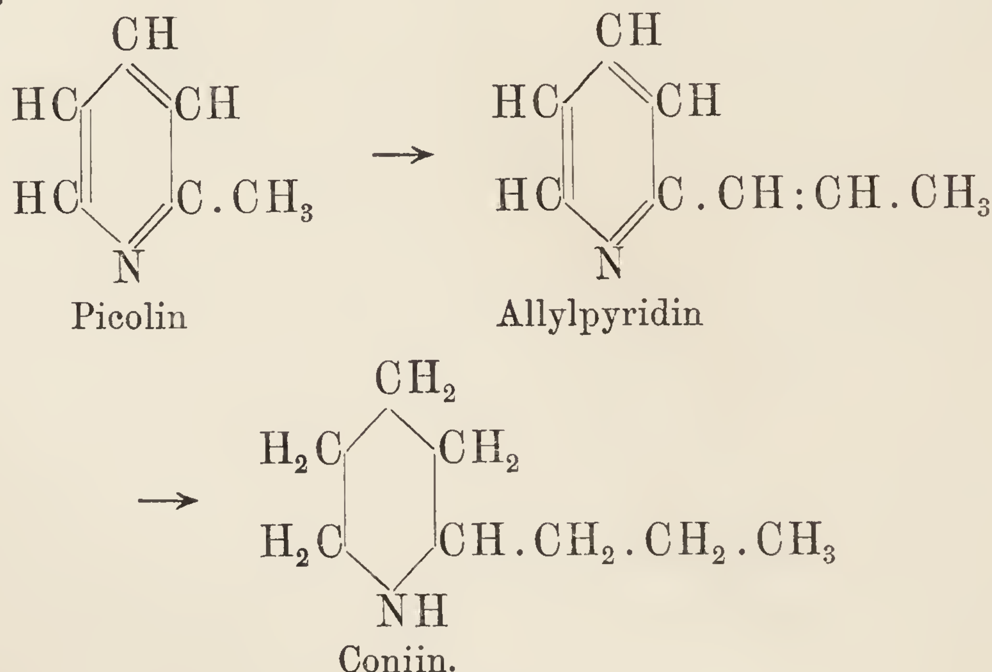
Das Gebiet ist länger als ein halbes Jahrhundert lebhaft bearbeitet worden, und zahlreiche Forscher haben hier ihre Kräfte geprüft. Unter denen, welche durch ihre Untersuchungen die Synthesen auf diesem Gebiete besonders vorbereitet haben, sind in erster Linie A. W. Hofmann, Ladenburg, Wischnegradsky, und Königs zu erwähnen. Die beiden Letztgenannten haben (1879) den Zusammenhang der Alkaloide mit den Pyridin- und

---

[1]) Siehe: Julius Schmidt, Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. Stuttgart 1900. Weitere monographische Werke sind: A. Pictet, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. Deutsch von Wolffenstein. 2. Aufl. 1900 und J. W. Brühl, Edv. Hjelt und O. Aschan, Die Pflanzenalkaloide, Braunschweig 1900.

Chinolinbasen klar gemacht. Königs[1]) hat sogar die Alkaloide als „diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind" definiert. Unter Forschern auf diesem Gebiete während der letzten Zeit begegnen wir den Namen: Pictet, Merling, Goldschmidt, Baumert, Beckurts, Willstätter, Einhorn, E. Schmidt, Hesse, Gadamer, Thoms, Skraup, v. Miller, Tafel, Knorr, Wolffenstein, W. Merck, Rabe, Perkin jun., Ciusa, Vongerichten, Roser, Freund, Pschorr, Leuchs, Pyman u. a.

Das erste, synthetisch gewonnene Pflanzenalkaloid war das Coniin, der giftige Bestandteil des Schierlings, welches von Ladenburg im Jahre 1886 aus Picolin (α-Methylpyridin) erhalten wurde. Dieses liefert bei Kondensationen mit Acetaldehyd α-Allylpyridin, welches durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Coniin übergeht:



Die synthetisch gewonnene Base stimmte in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen mit dem natürlichen Coniin überein, nur war sie optisch inaktiv, wie alle synthetisch gewonnenen Körper, ließ sich aber in d- und l-Coniin spalten, von welchen das erstgenannte mit dem natürlichen Alkaloid identisch ist. „Durch diese Untersuchungen ist", sagt Ladenburg, „die erste vollständige Synthese eines Alkaloids realisiert, wenn man Alkaloide als diejenigen Pflanzenbasen definiert, welche mit dem Pyridin in näherer Beziehung stehen, oder überhaupt einen stickstoffhaltigen Kern besitzen." Diese Arbeit hat der Erforschung des Alkaloidgebietes einen kräftigen Anstoß gegeben. Einige Jahre später hat Engler eine

---

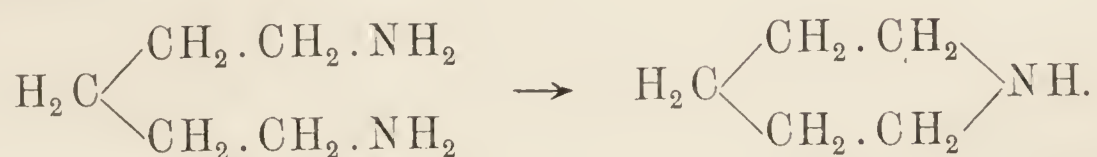
[1]) „Studien über Alkaloide." Habilitationsschrift. München 1880.

zweite Coniinsynthese ausgeführt. Durch Destillation von picolinsaurem Calcium mit propionsaurem Calcium gewann er das α-Äthylpyridylketon, $C_5H_4N . CO . C_2H_5$, welches bei energischer Reduktion α-Propylpiperidin, d. h. inaktives Coniin, ergab.

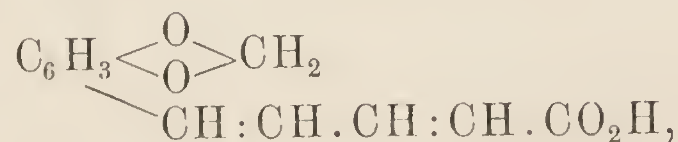
In ungefähr dieselbe Zeit fällt die Synthese des Trigonellins, einer von Jahns 1885 isolierten Pflanzenbase. Wir haben hier den seltenen Fall, daß eine künstliche Gewinnung eines Naturproduktes auf einem Zufall beruht. Mit den Methylammoniumbasen der Pyridincarbonsäuren beschäftigt (1886), erhielt Hantzsch das Methylbetain der Nikotinsäure. Untersuchungen von Jahns haben die völlige Übereinstimmung desselben mit dem Trigonellin ergeben.

Einige Jahre später (1892) wurden die mit dem Trigonellin nahe verwandten, in der Arecanuß vorkommenden Alkaloide Arecaidin und Arecolin von Jahns gleichfalls aus Nikotinsäure gewonnen.

Das einfache Piperidin, dessen Propylsubstitutionsprodukt das Coniin ist, war schon im Jahre 1881 von Königs durch Hydrierung des Pyridins erhalten worden. Ladenburg gewann es 1885 aus dem Pentamethylendiamin, einem mit dem Leichenalkaloid Cadaverin identischen Körper, durch Abspaltung von Ammoniak:



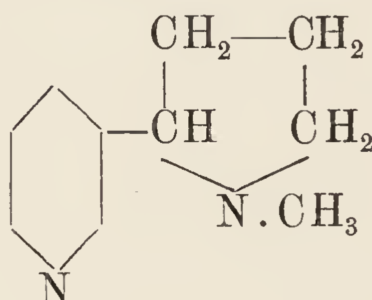
Das Piperin, das Alkaloid des Pfeffers, ist ein Piperidinderivat der Piperinsäure und kann in diese beiden Komponenten gespalten werden. Es gelang Rügheimer schon im Jahre 1882, das Alkaloid wieder aus diesen Spaltungsprodukten aufzubauen. Vollständig wurde die Synthese des Alkaloids aber erst 1894, als Ladenburg und Scholtz die Piperinsäure,



aus Piperonal (Methylenäther des Protokatechualdehyds) künstlich darstellten.

Diesen Alkaloidsynthesen reihen sich andere von neuerem Datum an. Nach fast zehnjährigen Bemühungen gelang es im Jahre 1904 Pictet, das schon seit dem Jahre 1828 bekannte

wichtige Alkaloid der Tabakpflanze, das Nikotin, zu synthetisieren und seine Konstitution endgültig festzustellen. Das Nikotin ist eine kombinierte Pyridin- und Pyrrolverbindung, und das Ausgangsmaterial bei seiner Synthese war das β-Aminopyridin. Wir können hier nicht näher auf den Gang der Synthese eingehen, sondern wollen nur die Zwischenstationen des langen Weges anführen: β-Aminopyridin ⟶ N-β-Pyridylpyrrol ⟶ α, β-Pyridylpyrrol ⟶ α, β-Pyridyl-N-methylpyrrol = Nikotyrin ⟶ Jodnikotyrin ⟶ Dihydronikotyrin ⟶ Tetrahydronikotyrin = i-Nikotin ⟶ l-Nikotin. Es wird auch hier die inaktive Base erhalten, die aber gespalten werden kann. Das l-Nikotin ist mit der natürlichen Base identisch. Die Synthese von Pictet bewies die Richtigkeit der von Pinner schon 1893 aufgestellten Formel für das Nikotin:



Die Opiumalkaloide sind in neuester Zeit eifrig untersucht und wichtige Schlüsse in betreff ihrer Konstitution gezogen worden[1]). Bei einigen von ihnen wurden die synthetischen Versuche schon mit Erfolg gekrönt, so bei Papaverin und Narkotin. Die erstgenannte Base, deren Konstitution durch die Formel $(CH_3O)_2C_6H_2.CH:CH.N:C.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ ausgedrückt werden kann, haben Pictet und Gams 1909 durch eine lange Reihe von Reaktionen künstlich aufgebaut, bei denen Veratrol und Vanillin als Ausgangsmaterial dienten. Auch die Zusammensetzung des Narkotins ist klargestellt worden. Durch Erhitzen mit Wasser wird es in ein Isochinolinderivat, Kotarnin, und ein Dimethoxyphtalid, Mekonin, gespalten. Diese beiden Komponenten sind künstlich bereitet worden (Kotarnin durch Salway, 1910) und vereinigen sich zum inaktiven Narkotin oder Gnoskopin (Perkin jun. und Robinson, 1911), welches in d- und l-Narkotin gespalten werden kann (Rabe und McMillan, 1910). Somit ist auch die Synthese des Narkotins eine vollständige.

---

[1]) Siehe: P. Kappelmeier, Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **18**, Heft 7/9, 1912).

Das dem Narkotin analog zusammengesetzte Hydrastin liefert bei der Spaltung Hydrastinin, welches der Träger der Wirkung des Alkaloids ist. Diese Base ist in verschiedener Weise aus Piperonalderivaten gewonnen worden (Fritsch, 1895, Decker, 1911).

Die Konstitution des den Opiumalkaloiden nahestehenden, sehr kompliziert zusammengesetzten Berberins wurde durch Untersuchungen von Perkin jun., Gadamer und Faltis klargelegt. Die Synthese desselben durch Aufbau aus Homopiperonylamin, Homoveratrumsäure und Methylal gelang Pictet und Gams im Jahre 1911.

Obgleich die nahe verwandten und wichtigen Alkaloide Atropin und Kokain analytisch erschöpfend untersucht sind (Ladenburg, Merling, Willstätter, Einhorn), ist ihre vollständige Synthese noch nicht durchgeführt; wohl können sie aber aus einigen von ihren Spaltungsprodukten wieder regeneriert werden. So wird das Kokain, der Methylester des Benzoylecgonins, durch Methylierung des Benzoylecgonins oder Benzoylierung des Ecgoninmethylesters technisch in reinem Zustande erhalten (W. Merck, Skraup, 1885). Das Ecgonin wird nämlich aus einigen wertlosen und für die Kocaingewinnung lästigen Nebenalkaloiden gewonnen. Die Synthese des in den Cocablättern vorkommenden Hygrins (eines Pyrrolidinderivats) ist von Hess durchgeführt worden (1913). Das verhältnismäßig einfach zusammengesetzte Hordenin (p-Oxyphenyldimethyläthylamin), welches in den Gerstenkeimlingen vorkommt (Léger), ist in verschiedener Weise künstlich dargestellt worden (Barger, 1909, Rosenmund, 1910, F. Ehrlich, 1912).

Die künstliche Darstellung des Chinins — von der Perkin schon vor 60 Jahren träumte — hat, zunächst hinsichtlich seiner großen Anwendung als Arzneimittel, lange den synthetisch arbeitenden Chemikern als ein zu erstrebendes Ziel gegolten. Es ist aber noch nicht erreicht worden. Durch eingehende Untersuchungen über die Chinabasen von Skraup, Königs, Comstock, v. Miller und Rohde, Hesse, Oechsner de Coninck, Rabe, A. Kaufmann u. a. ist die Frage nach der Konstitution des Chinins und Cinchonins ihrer Lösung nahe gebracht und der Weg der Synthese der hierher gehörigen Pflanzenbasen und vor allem der des Chinins gebahnt worden[1]). Die zwei erstgenannten, Skraup und Königs,

---

[1]) Siehe u. a.: E. Commandicai, Die Konstitution der Chinaalkaloide. (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **16**, Heft 4/7. Stuttgart 1911.)

haben 30 Jahre lang durch emsige Arbeit diesem Ziele nachgestrebt — „wir haben unser ganzes Leben immer am selben Faden gesponnen", sagte Skraup. Der Faden wurde aber beiden durch den Tod aus der Hand gerissen[1]). Rabe hat neulich (1911) eine partielle Synthese der dem Chinin nahestehenden Pflanzenbase Cinchonin ausgeführt und ist der Meinung, „daß hiermit das strukturchemisch Wichtigste für den Aufbau der Chinaalkaloide geleistet ist", und Kaufmann (1913) hat aus Chinolylketonen Aminoalkohole gewonnen, welche in bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften ganz chininähnlich sind. Der Lösung der Aufgabe muß natürlich ein großes Interesse geschenkt werden; technisch-ökonomisch bietet sie aber nicht denselben Reiz wie früher, seitdem eine Menge künstlicher Präparate medizinische Anwendung als Antipyretica gefunden und hierdurch zum Teil das Chinin verdrängt haben.

Die zuerst von Selmi (1872) beobachteten basischen Produkte der Eiweißfäulnis, die sogenannten Leichenalkaloide oder Ptomaine, wurden schon in den achtziger Jahren der Gegenstand lebhaften Interesses seitens der Chemiker. Das größte Verdienst um die Erforschung dieser Verbindungen, an denen etwas Rätselhaftes haftete, gebührt Brieger[2]), aber auch Nencki, Gautier, Guareschi u. a. haben ihren Anteil daran. Außer einigen früher bekannten giftigen stickstoffhaltigen Stoffen (Neurin, Muscarin), gelang es ihnen, aus den betreffenden Produkten mehrere als einheitlich charakterisierte Verbindungen zu isolieren, die sich als Diamine einfacher Zusammensetzung erwiesen, z. B. Putrescin und Kadaverin. Ladenburg stellte ihre Identität mit dem von ihm synthetisch gewonnenen Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin dar (1886). Das Letztgenannte steht der zyklischen Pflanzenbase Piperidin sehr nahe. Es geht in dieses durch Ammoniakabspaltung über und kann andererseits aus dem Piperidin gewonnen werden (v. Braun, 1904). Ähnliche Beziehungen walten zwischen Putrescin und Pyrrolidin, welche gleichfalls eine der Grundsubstanzen der Pflanzenalkaloide ist. Die Hoffnung, in den Ptomainen die Träger der pathologischen Wirkung bestimmter Mikroorganismen zu finden, hat sich in der Folge nicht erfüllt. Das chemische Studium dieser

---

[1]) Siehe: Nekrolog über Z. Skraup von H. Schrötter (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 3683) und über W. Königs von Th. Curtius und J. Bredt (ebenda, **45**, 3781).

[2]) L. Brieger, Untersuchungen über Ptomaine. Berlin 1885—1886.

Toxine und „Toxalbumine" (Ehrlich u. a.) befindet sich noch in einem vorbereitenden Stadium.

Die Synthese der Pflanzenfarbstoffe wurde durch die künstliche Darstellung des Alizarins und Indigos eingeleitet (s. Kap. XVII). Die weiteren Erfolge auf diesem Gebiete sind aber nicht besonders bedeutend gewesen. Die Ursache dazu liegt wohl zum Teil darin, daß die Pflanzenfarbstoffe immer mehr an praktischer Bedeutung verloren, nachdem die zahlreichen künstlichen Teerfarben eine immer größere Anwendung in den Färbereien gewonnen haben[1]). Unter den im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffen, welche in letzterer Zeit auf synthetischem Wege dargestellt worden sind, genügt es, die gelben Xanthon- und Flavonfarben zu erwähnen, wie Gentisin, Chrysin, Apigenin, Luteolin, Fisetin, Quercetin u. a. Ihre Synthese ist das Ergebnis der umfassenden Untersuchungen in dieser Körpergruppe, welche seit Mitte der neunziger Jahre von v. Kostanecki und seinen Schülern ausgeführt wurden. Schon früher (1887) war ein farbiges natürliches Naphtalinderivat, das Juglon, welches als Bestandteil der grünen Fruchtschalen der Wallnuß bekannt war, von Bernthsen und Semper synthetisch gewonnen worden.

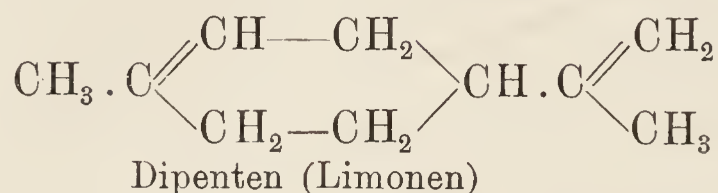
Die chemische Erforschung der ätherischen Öle, oder richtiger des umfassenden Terpengebietes, verdankt man in erster Linie Wallach, dessen diesbezügliche systematische Untersuchungen im Jahre 1884 begannen und, seitdem ununterbrochen fortgesetzt, in weit über 100 Abhandlungen veröffentlicht worden sind[2]). Durch frühere Arbeiten von Tilden, Gladstone, Armstrong, Flavitzky u. a. waren wohl wertvolle Kenntnisse über einzelne hierher gehörige Verbindungen gesammelt worden, aber erst durch Wallachs Untersuchungen wurde Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen verschiedener Herkunft gebracht. Sie erwiesen sich im großen und ganzen als hydrierte zyklische Verbindungen, und schon 1891 konnte Wallach eine recht sichere Prognose über die Konstitution mehrerer Terpene aufstellen. Dank seiner Untersuchungen, sowie derer von Baeyer, Tiemann, Semmler, Wagner, Perkin jun. u. a., kann nunmehr die Konstitution der

---

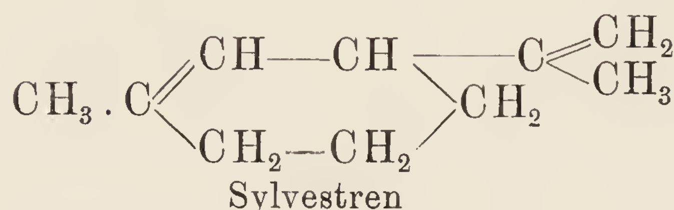
[1]) Über die künstlichen Farbstoffe, welche die natürlichen verdrängt oder mit denselben in Wettbewerb getreten sind, siehe H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, S. 311. Braunschweig 190).

[2]) Eine Zusammenstellung seiner Untersuchungen auf diesem Gebiete hat Wallach in dem Werke „Terpene und Campher", Leipzig 1909, gegeben.

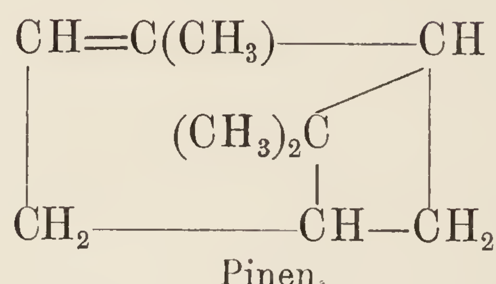
Mehrzahl der einfachen Terpene, $C_{10}H_{16}$, (und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate) als klargestellt angesehen werden, z. B.:



Dipenten (Limonen)



Sylvestren



Pinen.

Bei den Terpenen selbst ist in manchen Fällen, so beim Dipenten (Limonen), Terpinen und Sylvestren, die vollständige Synthese, in anderen Fällen, wie beim Pinen, Phellandren und Fenchen, wenigstens eine Partialsynthese geglückt.

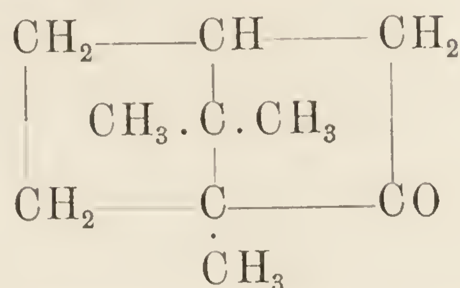
Den Terpenen stehen die Sauerstoff enthaltenden Campherarten nahe. Die Körpergruppe, in der der gewöhnliche, seit alten Zeiten bekannte Campher die zentrale Verbindung bildet, ist seit Anfang der siebziger Jahre eifrig bearbeitet worden. Die Ansichten über die Konstitution des Camphers gingen anfangs sehr auseinander, und die Diskussionen über die zahlreichen verschiedenen Campherformeln standen lange im Vordergrunde des Interesses in der organischen Chemie. Solche Formeln waren aufgestellt von V. Meyer (1870), Kachler (1872), Wreden (1872), Kekulé (1873), Armstrong (1878), Haller (1879), Schiff (1880), Kannonikow (1883), Bredt (1884 und 1893), Collie (1892), Bouveault (1892), Etard (1893), Tiemann (1895) u. a. Aus dieser Fülle von Formeln ist schon zu ersehen, wie schwierig das Konstitutionsproblem hier gewesen ist[1]). Um die Erforschung dieses Gebietes haben sich in neuerer Zeit außer Wallach besonders Bredt, Wagner, Haller, Thorpe, Bouveault, Perkin jun., Oddo, Aschan, Blanc, Lipp, Noyes, Komppa u. a. verdient gemacht.

Dem Letztgenannten gelang es (1903), die Camphersäure rein synthetisch aufzubauen, und damit war die Synthese des Camphers selbst gegeben, denn die genannte Säure läßt sich unter Vermittelung des Campholids und der Homocamphersäure in Campher

---

[1]) Siehe: O. Aschan, Die Konstitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate. Die theoretischen Ergebnisse der Campherforschung. Braunschweig 1903.

überführen. Die Synthese hat die von Bredt (1893) aufgestellte Campherformel bestätigt:



Künstlich und fabrikmäßig wird der Campher aus dem Pinenhydrochlorid (aus Terpentinöl) und durch Oxydation des Borneols und Isoborneols bereitet, welche aus dem Kohlenwasserstoff Camphen gewonnen werden können.

Ein synthetisches Problem, welches in den letzt verflossenen Jahren in hohem Grade das Interesse der Chemiker und Techniker in Anspruch genommen hat, ist die künstliche Darstellung des Kautschuks[1]). Er hat dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die gewöhnlichen Terpene, besitzt aber ein sehr hohes Molekulargewicht. Er liefert bei der Trockendestillation einen Kohlenwasserstoff C_5H_8, Isopren, welcher auch in anderer Weise gewonnen werden kann, z. B. bei der Zersetzung von Terpentinöldämpfen bei beginnender Rotglühhitze (Tilden, 1882) und der auch rein synthetisch bereitet worden ist (W. Euler, Ipatiew, 1897). Dieser Kohlenwasserstoff hat sich als eine doppelt ungesättigte Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen erwiesen: $CH_2{:}CH.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{:}CH_2$. Aus diesem Isopren ist der Kautschuk durch Polymerisation gewonnen worden. Die erste Kautschuksynthese wurde von Bouchardat (1879) ausgeführt, nämlich durch Erwärmen des Isoprens mit verdünnten Säuren. Die Synthese wurde von Tilden und Wallach bestätigt. Kondakow beobachtete (1900), daß auch ein Homologes des Isoprens, Dimethylbutadiën, sich zu Kautschuk polymerisiert. Spätere Verbesserungen des Verfahrens, welche eine technische Gewinnung des Kautschuks ermöglichten, ergaben sich aus Untersuchungen von Fr. Hofmann und Coutelles (1910), Lebedew, Harries u. a. Letzterer hat sich besonders um die Kautschukchemie verdient gemacht, indem er die verschiedenen Arten desselben chemisch charakterisiert hat, wobei speziell die Ozonisierung und Zersetzung der Ozonide in Anwendung kam. Namentlich durch Harries'

[1]) Siehe u. a.: R. Ditmar, Die Synthese des Kautschuks. Dresden und Leipzig 1912.

Untersuchungen ist die Tatsache klargelegt worden, daß nicht nur Isopren, sondern auch andere, ähnlich konstituierte Kohlenwasserstoffe, wie Butadiën, $CH_2:CH.CH:CH_2$, Dimethylbutadiën, überhaupt die Derivate des Divinyls, sich zu Kautschuken polymerisieren, welche die physikalischen Eigenschaften des Isoprenkautschuks besitzen. Findet die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Natrium statt, so bilden sich Kautschuke, die sich chemisch von den auf anderem Wege erhaltenen unterscheiden, „anormale Kautschuke". Auch hier hat es sich ergeben, daß die chemische Synthese insofern der Natur überlegen ist, als sie neben dem einen Pflanzenkautschuk mehrere neue ähnliche Stoffe hat schaffen können.

In bezug auf die Konstitution des Kautschuks (Isoprenkautschuk) nimmt Harries im Kautschukmolekül doppelt ungesättigte Achtringe (Cyclooctadiënmoleküle) an, von denen mindestens vier miteinander durch Partialvalenzen gebunden sind.

Die Kautschuksynthese als solche ist also erledigt; es handelt sich nur um die billige Erzeugung des Isoprens oder anderer Butadiënkohlenwasserstoffe, und in dieser Hinsicht ist die Sachlage, wenigstens vorläufig, nicht gerade günstig. „Die Frage, bis wann es der Technik gelungen sein wird, den künstlichen Kautschuk so herzustellen, daß er den Kampf mit dem natürlichen aufzunehmen vermag, kann heute noch nicht beantwortet werden; daß es aber gelingen wird, ist zweifellos." Das sind Worte eines Fachmannes auf diesem Gebiete (Duisberg, 1811). Andere sehen die Lösung der Frage weniger hoffnungsvoll an. Um wie große Werte es sich hier handeln würde, das ergibt sich daraus, daß die jetzige jährliche Kautschukkonsumtion nach dem geltenden Marktpreise etwa 1 Milliarde Mark beträgt. In Zahlen ausgedrückt, kennt die chemische Industrie gegenwärtig kein größeres Problem, als die rentable künstliche Gewinnung des Kautschuks.

Als E. Fischer in seinem schon erwähnten Nobelvortrage die biochemische Bedeutung der Untersuchungen auf dem Zuckergebiete besprochen hatte, äußerte er: „So lüftet sich dann auf dem Gebiete der Kohlenhydrate immer mehr der Schleier, hinter dem die Natur ihre Geheimnisse so sorgfältig versteckt hat. Trotzdem wird das chemische Rätsel des Lebens nicht gelöst werden, bevor nicht die organische Chemie ein anderes noch schwierigeres Kapitel, die Eiweißstoffe, in gleicher Art wie die Kohlenhydrate bewältigt hat. Es ist darum begreiflich, daß ihm sich das Interesse der organischen und der physiologischen Chemiker in immer

steigendem Maße zuwendet, und auch ich selbst bin seit einigen Jahren damit beschäftigt. Wohl reifen auf diesem harten Boden die Früchte noch viel langsamer, und die Summe von Arbeit, die hier geschehen muß, ist so außerordentlich groß, daß die Aufklärung der Kohlenhydrate dagegen wie ein Kinderspiel erscheint.“ Daß die Aufgabe hier eine ungeheuer schwierige sein muß, erhellt schon aus dem hohen Molekulargewicht der hierher gehörigen Stoffe — Hofmeister berechnet z. B. für das Eieralbumin als Minimiformel $C_{239}H_{386}N_{58}S_2O_{78}$ und für Serumalbumin die noch größere Formel $C_{450}H_{720}N_{116}S_6O_{140}$ — sowie aus der Mannigfaltigkeit der Spaltungsprodukte, die bei der Hydrolyse selbst der einfachsten Eiweißstoffe entstehen.

Bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts ging die chemische Forschung auch hier fast ausschließlich in analytischer Richtung vor. Es wurden die Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe bei verschiedenartigen hydrolytischen Zersetzungsprozessen (Einwirkung von Säuren und Fermenten) untersucht. Diese Produkte sind Monoaminosäuren, Diamino-, Oxyamino-, Thioamino- und Iminosäuren, Kohlenhydrate usw., von denen die erstgenannten überwiegen. Erst in neuester Zeit hat man systematisch angefangen, den umgekehrten Weg zu betreten, nämlich diese Spaltungsprodukte, diese Bruchstücke des Eiweißmoleküls, wieder zusammenzufügen. Auch hier hat E. Fischer bahnbrechend gewirkt, und zwar durch seine im Jahre 1901 angefangenen Synthesen der Polypeptide[1]).

Schon vor dieser Zeit waren indessen einige Versuche der „Eiweißsynthese“ angestellt worden und haben ein gewisses Aufsehen erregt. Schützenberger erhielt (1891) aus einem Gemisch von Amidosäuren mit Harnstoff beim Erhitzen auf 125° ein Produkt, das peptonähnliche Eigenschaften besaß und das er als Pseudopepton bezeichnete. Lilienfeld kondensierte (1894) die Ester des Leucins, Tyrosins und der Asparaginsäure mit der sogenannten Biuretbase von Curtius und erhielt Stoffe, die an die Verdauungsprodukte der echten Proteïnstoffe erinnerten. Diese Versuche, die übrigens unentschieden ließen, ob hier eine tatsächliche Übereinstimmung oder nur eine flüchtige Ähnlichkeit mit den Albumosen oder Peptonen bestanden, waren ohne größere Bedeutung. Fischer äußert, speziell mit Rücksicht auf die Versuche von Schützen-

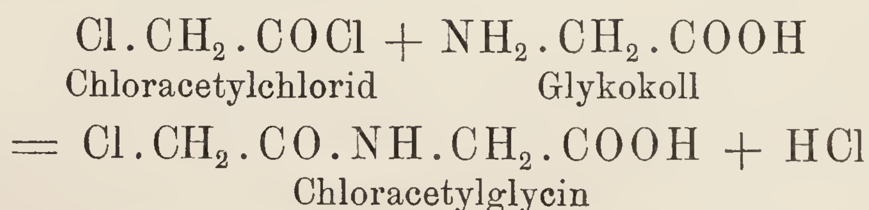
---

[1]) E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne (1899—1906). Berlin 1906.

berger: „Wenn es heute durch einen Zufall mit Hilfe einer brutalen Reaktion, z. B. durch Zusammenschmelzen der Aminosäuren in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, gelingen sollte, ein echtes Proteïn herzustellen, und wenn es weiter, was noch unwahrscheinlicher ist, möglich wäre, das künstliche Produkt mit einem natürlichen Körper zu identifizieren, so würde damit für die Chemie der Eiweißstoffe wenig und für die Biologie so gut wie gar nichts erreicht sein."

Fischer stellte sich auch bei seinen Untersuchungen auf ein anderes Niveau. Wir haben es hier nicht mit einem blinden Tasten, sondern mit einer systematischen Untersuchung zu tun, die von den einfachsten Bausteinen ausgeht und bei der jeder Schritt erst nach Möglichkeit gesichert, ehe ein weiterer Schritt unternommen wird. Wie die Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe in diesen miteinander verknüpft sind, läßt sich a priori nicht mit Sicherheit entscheiden. Nach allem, was bekannt ist, hat Fischer es am wahrscheinlichsten gefunden, daß die Bindungsweise amidartig ist oder dem Schema —CH.NH.CO— entspricht. Die Verbindungen, welche durch Verknüpfung mehrerer Aminosäurereste in dieser Art entstanden sind, nennt Fischer Polypeptide. Je nach der Zahl der verknüpften Reste werden sie Di-, Tri-, Tetrapeptide usw. genannt. Zur synthetischen Darstellung dieser Polypeptide bedient man sich verschiedener Methoden, wobei man von den Chloriden, Estern oder Aziden der Aminosäure ausgeht.

Der einfachste Fall einer amidartigen Verkettung liegt in Glycyl-Glycin, das aus zwei Glykokollresten besteht, vor. Es kann z. B. durch folgende Reaktionen gewonnen werden:

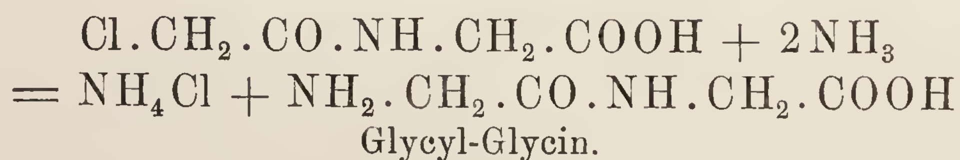


$$Cl.CH_2.COCl + NH_2.CH_2.COOH$$

Chloracetylchlorid Glykokoll

$$= Cl.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH + HCl$$

Chloracetylglycin



$$Cl.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH + 2NH_3$$
$$= NH_4Cl + NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$$

Glycyl-Glycin.

Die erhaltene Verbindung kann von neuem mit Chloracetylchlorid in Reaktion gebracht und so nochmals ein Glykokollrest angefügt werden. Auf diese Weise können Tripeptide und höhere Peptide des Glycins erzeugt werden, und in ähnlicher Weise gewinnt man solche von anderen Aminosäuren, wie Alanin, Leucin usw.

Aber auch verschiedene Aminosäuren lassen sich derart miteinander kombinieren, und in dieser Weise kann man zu sehr komplizierten Verbindungen kommen.

Die Möglichkeit, diese Ketten zu verlängern und verschiedenartig zu kombinieren, ist theoretisch unbegrenzt. Jeder Schritt vorwärts in diesen Synthesen bedeutet — so ist man berechtigt anzunehmen — ein Näherkommen an das Endziel, den künstlichen Aufbau der Eiweißstoffe. Der Weg ist aber lang, und es ist keineswegs sicher, ob er bis zum Ziele fahrbar ist. Je höher das Molekulargewicht ist, desto mehr müssen die synthetischen Produkte kolloidale Eigenschaften erhalten, was natürlich die rein chemische Untersuchung erschwert.

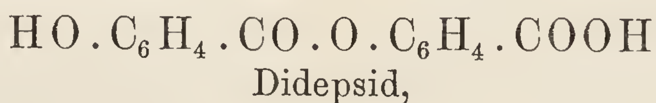
Von künstlichen Polypeptiden, welche hauptsächlich von Fischer, Abderhalden und ihren Schülern gewonnen wurden, sind wohl heutzutage etwa 100 dargestellt worden, von denen viele sehr kompliziert zusammengesetzt sind. Die höheren Polypeptide lassen eine deutliche Ähnlichkeit mit den Peptonen erkennen, und dies gilt besonders für die, welche Reste verschiedener Aminosäuren enthalten, die sogenannten „gemischten Polypeptide." „Alles in allem", konnte Fischer schon im Jahre 1903 sagen, „neige ich zu der Ansicht, daß mit der Gewinnung der künstlichen Polypeptide der wichtigste Schritt zum Aufbau der Peptone getan ist." Bemerkenswert in dieser Hinsicht ist die Tatsache, daß viele unter den künstlichen Peptiden, wie die Peptone, von Fermenten (Pankreassaft) hydrolisiert werden, und noch mehr der Umstand, daß einige derselben, wie Glycylalanin und Alanylleucin, von Fischer und Abderhalden unter den Hydrolyseprodukten einiger Proteine aufgefunden worden sind (1907). Sie scheinen also auch bei dem analytischen Vorgang, bei dem Abbau der Eiweißstoffe zu Aminosäuren, Zwischenprodukte zu sein. Es scheint nicht gerade unwahrscheinlich, daß in den als Peptone bezeichneten Stoffen derartige Polypeptide „in bisher unentwirrter Mannigfaltigkeit" vorliegen.

Es muß noch erwähnt werden, daß auch Curtius Untersuchungen ausgeführt hat, die mit diesen Synthesen in Zusammenhang stehen, und diese Versuche gehen bis zum Jahre 1882 zurück. Curtius arbeitete aber nicht mit den freien Aminosäuren, sondern mit ihren Benzoylverbindungen. So erhielt er beim Zusammenschmelzen von Hippursäureester und Glykokoll eine Säure, die sich später als eine Benzoylpentaglycinaminoessigsäure erwies, also die Benzoylverbindung eines Hexapeptids ist. Die Curtiusschen Unter-

suchungen haben vorwiegend rein chemisches Interesse, bilden aber eine wertvolle Ergänzung der Fischerschen Arbeiten.

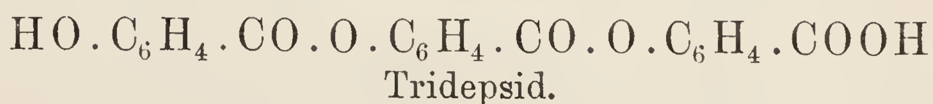
Seine Monographie über die Chemie der Eiweißstoffe (1907) schließt Schulz[1]) mit folgenden Worten: „Es ist für den Naturwissenschaftler ein mißliches Ding, zu prophezeien, sich ein Urteil in diesem speziellen Falle darüber anzumaßen, ob der von E. Fischer beschrittene Weg in absehbarer Zeit zur vollen Aufklärung der chemischen Natur der Eiweißstoffe führen wird. Fischer selbst hegt diese Hoffnung, wenigstens, was die rein chemische Seite der Erforschung anbelangt. Bei den glänzenden Erfolgen, die bisher schon errungen sind, ist es zu erwarten, daß die nähere Zukunft unsere Kenntnis noch wesentlich erweitern wird. Trotzdem wird namentlich der Biologe gut tun, keine allzu große Erwartungen zu hegen, denn die Kolloidnatur der Eiweißstoffe wird der rein chemischen Erforschung Hindernisse bieten, die, wie das Beispiel der Stärke lehrt, bisher unüberwindbar sind."

In neuester Zeit hat E. Fischer wieder ein neues Gebiet in seine synthetischen Forschungen hineingezogen, nämlich das der Depside und der Gerbstoffe[2]). Als Depside (δέψειν, gerben) bezeichnet er esterartige Anhydride, welche aus Phenolcarbonsäuren derart entstehen, daß das Carboxyl des einen Moleküls in die Phenolgruppe des anderen eingreift. Je nach der Zahl der Carbonsäuren, die zusammengekuppelt sind, werden die Didepside, Tri- und Tetradepside genannt, eine Bezeichnungsweise, welche derjenigen der Polypeptide nachgebildet ist.



$$HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$$

Didepsid,



$$HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$$

Tridepsid.

Wir wollen hier nur in aller Kürze erwähnen, daß die Depside in der Weise gewonnen werden, daß die Phenolsäure erst durch Behandlung mit Chlorkohlensäuremethylester „carbmethoxyliert" und dann in Säurechlorid übergeführt wird. Die Chloride lassen sich mit den freien Phenolsäuren kuppeln, und durch nachträgliche Abspaltung der Carbmethoxygruppe entstehen die Didepside. Durch Wiederholung der Operation werden die Tridepside

[1]) Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. (Ahrens' Sammlung chem. u. techn.-chem. Vortr. **11**, Heft 8/9. Stuttgart 1907.)

[2]) Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten gibt Fischer in seinem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Wien im Jahre 1913. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**, 3253.)

erhalten usw. Die einzige natürliche Fundstätte für Depside sind bis jetzt die Flechten. Die bekannten Flechtensäuren, Lecanorsäure und Evernsäure, gehören hierher. Die erstgenannte ist ein Depsid der Orsellinsäure, die zweite ein esterartiges Anhydrid der Orsellin- und Everninsäure. Die Synthese derselben ist durchgeführt worden.

Den Depsiden nahestehend sind die Gerbstoffe, welche Glucoside aromatischer Polyoxysäuren sind. Die Synthese tanninähnlicher Stoffe, welche durch Kuppelung zwischen Zuckerarten und den Chloriden der hydroxylreichen Phenolcarbonsäuren gewonnen werden, wurde schon berücksichtigt (S. 383). Von besonderem Interesse ist, daß auf diesem Wege Körper mit höherem Molekulargewicht als auf irgend einem anderen Wege dargestellt werden konnten. Die Penta-(pentamethyl-digalloyl)-glucose hat ein Molekulargewicht von 2051. Die Feststellung der Zusammensetzung wird bei solchen Körpern durch den Umstand sehr erschwert, daß die analytischen Differenzen für Kohlenstoff und Wasserstoff nicht mehr groß genug sind, um mit Sicherheit die Anzahl der Acyle zu ermitteln. Aus diesem Grunde hat Fischer dem Moleküle halogenhaltige Gruppen einverleibt, um in dem Prozentgehalt an Halogen einen Maßstab für die Molekulargröße zu haben. Durch Kuppelung des Jodphenylhydrazons der Maltose mit Tribenzoylgalloylchlorid haben Fischer und Freudenberg (1913) eine Verbindung, $C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2$, mit dem Molekulargewicht 4021, erhalten, d. h. Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-p-jodphenyl-maltosazon, $(C_{28}H_{17}O_7)_7C_{12}H_{13}O_9(N_2H.C_6H_4J)_2$. Es übertrifft erheblich an Molekulargewicht alle bisher synthetisch gewonnenen Produkte von wohldefinierter Individualität und bekannter Struktur.

Von demselben Gedanken wie Fischer war schon Berthelot Mitte des vorigen Jahrhunderts geleitet, als er die Esterbildung als bequeme Reaktion zur Bereitung hochmolekularer Stoffe aus mehrwertigen Alkoholen und kohlenstoffreichen Fettsäuren, z. B. Mannit und Stearinsäure, benutzte.

XVIII.

Neu entdeckte Körpergruppen seit 1860. Sulfinverbindungen, Sulfone, Sulfoxyde. Organische Siliciumverbindungen. Carbylamine oder Isonitrile. Furan, (Pyrrol), Indol. Nitroparaffine. Aldoxime und Ketoxime. Hydrazine und verwandte Verbindungen. Laktone. Thiophenverbindungen. Andere heterozyklische Körpergruppen. Polymethylenverbindungen. Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen. Ozonide. Ketene. Die freien Triphenylmetylradikale. Oxoniumverbindungen.

„Keine größere Kunst kennt die Chemie, als mit dem Experiment unentwegt einem Ziele zu folgen. Denn hier wirft die spröde Natur zur Verteidigung ihrer Geheimnisse immer mächtigere Hindernisse auf.“
C. Liebermann,
Gedächtnisrede auf V. Meyer.

Die organische Chemie bietet ein ungemein reiches und buntes Bild von Körpergruppen mit verschiedenartigen Funktionen. Wie aus den im Vorhergehenden gegebenen Darstellungen zu ersehen ist, waren schon am Eingang der sechziger Jahre die Vertreter der meisten und wichtigsten unter ihnen bekannt, wenn auch zum Teil nur wenig erforscht. Man hatte schon früher Bekanntschaft gemacht mit Kohlenwasserstoffen verschiedener Art, mit organischen Säuren, Alkoholen, Äthern, zusammengesetzten Äthern oder Estern, Aldehyden und Ketonen. Dazu kamen noch Halogensubstitutionsprodukte, Mercaptane und Sulfide, Sulfonsäuren, Nitrile, Nitroverbindungen, Amine, Amide, Säurehaloide und Säureanhydride, Phenole, Chinone, Diazo- und Azoverbindungen und andere. Auch zahlreiche Verbindungen mit gemischten Funktionen, wie Aminosäuren, Oxysäuren, Thiosäuren, Oxyamine usw. waren zur betreffenden Zeit dargestellt.

Ein näherer oder vollständigerer Bericht über neue später hinzugekommene Körpergruppen kann hier nicht in Frage kommen.

In der Darstellung der Entwickelung der organischen Chemie muß jedoch einigen von ihnen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, teils wegen der praktischen oder theoretischen Bedeutung, die sie haben, teils weil ihre Entdeckung und Untersuchung seinerzeit im Vordergrunde des Interesses standen und die Periode, der sie angehören, charakterisieren.

Die Entdeckungen und Untersuchungen, die hier zu beachten sind, werden nicht in systematischer Reihenfolge, sondern chronologisch berücksichtigt.

Im Jahre 1864 machte Oefele[1]) in Kolbes Laboratorium die Beobachtung, daß Äthylsulfid sich mit Äthyljodid zu einem zusammengesetzten Jodid direkt vereinigt, welches mit Silberoxyd in das entsprechende Oxydhydrat übergeführt wird, das basische Eigenschaften besitzt. Die basische Natur einer Schwefelverbindung war natürlich sehr auffallend. Oefele erkannte in diesen Körpern „eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen" und nahm in ihnen ein aus drei Äthyl- und einem Schwefelatom zusammengesetztes Radikal, $(C_2H_5)_3S$, an, welches er, nach Analogie des ähnlich zusammengesetzten Triäthylamins, Triäthylsulfin nannte. Die Bezeichnung Sulfinverbindungen wurde für die ganze Gruppe beibehalten, obgleich sie sich auf eine nicht haltbare Analogie gründete. Es waren früher von organischen Schwefelverbindungen nur die des zweiwertigen (Mercaptane, Sulfide) und die des sechswertigen Schwefels (Sulfonsäuren) bekannt. Oefele erkannte das Triäthylsulfinjodür und die entsprechende alkaliähnliche Basis als „Verbindungen des vieratomigen Schwefels und in dieser Beziehung der schwefligen Säure vergleichbar". Dehn und Cahours haben im folgenden Jahre die neue Gruppe näher charakterisiert.

Weiter erhielt Oefele durch Oxydation des Äthylsulfids mit Salpetersäure eine Verbindung $(C_2H_5)_2SO_2$, die er „Diäthylsulfan" nannte. Es war der erste Repräsentant der später als Sulfone bezeichneten Verbindungen. Als Zwischenprodukte dieser Oxydation isolierte Saytzeff (1867) die „Schwefeloxyde", z. B. $(C_2H_5)_2SO$, die sogenannten Sulfoxyde.

Als Dumas seine Substitutionslehre entwickelte, hat er sich auch in der Richtung ausgesprochen, daß der Wasserstoff nicht das einzige der Vertretung fähige Element sei, und daß „es vielleicht auch einst gelingen werde, den Kohlenstoff durch ein anderes Element zu ersetzen", ein kühner Gedanke, der damals

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 82.

nur Spott und Widerwillen hervorrief. Zwei Jahrzehnte später stand die Sache anders. Das Silicium war als vierwertiges Element anerkannt, und es ließ sich die Frage aufstellen, ob nicht Verbindungen dargestellt werden könnten, welche Siliciumatome anstatt Kohlenstoffatome enthalten. Wöhler war der erste, der (1863) auf solche Beziehungen hingewiesen hat. Er stellte eine Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff dar, die, wie er sagt, „als eine nach Art der organischen Körper zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden könne, in welcher das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs in den organischen Körpern spielt". Und er sprach die Möglichkeit aus, daß „ähnlich wie es beim Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen" könnte. Im selben Jahre wurde die erste Siliciumalkylverbindung von Friedel und Crafts[1]) gewonnen, nämlich das Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$, welches dem Kohlenwasserstoff Tetraäthylmethan, $C(C_2H_5)_4$, völlig entspricht. Zwei Jahre später gewannen sie das Siliciumtetramethyl, $Si(CH_3)_4$. Das Gebiet wurde dann von Friedel und Ladenburg weiter bearbeitet. Sie konnten aus dem erstgenannten Silicium-Kohlenwasserstoff oder Silicononan unter Vermittelung des Chlorsubstitutionsproduktes den Silicononylalkohol, $SiC_8H_{19}.OH$, gewinnen, stellten eine Silicopropionsäure, $C_2H_5.SiOOH$, dar usw. Später haben sie auch Verbindungen der „Äthylreihe des Siliciums", d. h. Verbindungen, welche zwei aneinander gebundene Siliciumatome enthalten, bereiten können, z. B. Silicium-hexaäthyl, $(C_2H_5)_3Si–Si(C_2H_5)_3$. Durch diese Untersuchungen — welche mit großem Interesse empfangen worden waren — wurde zwar nachgewiesen, daß Kohlenstoff durch Silicium vertreten werden kann, ohne daß der chemische Charakter der Verbindung dadurch wesentlich beeinflußt wird, andererseits erwies sich aber diese Ersetzbarkeit streng begrenzt. Die an die siliciumorganischen Verbindungen geknüpften großen Erwartungen erfüllten sich nicht, und die Untersuchungen wurden bald fast ganz niedergelegt. In neuester Zeit sind sie wieder aufgenommen worden (Kipping, 1904, u. a.).

Besonderes Interesse erregten die von Gautier[2]) im Jahre 1866 und kurz nachher von A. W. Hofmann[3]) aufgefundenen, mit den Cyaniden der Alkoholradikale oder der Nitrile isomeren

---

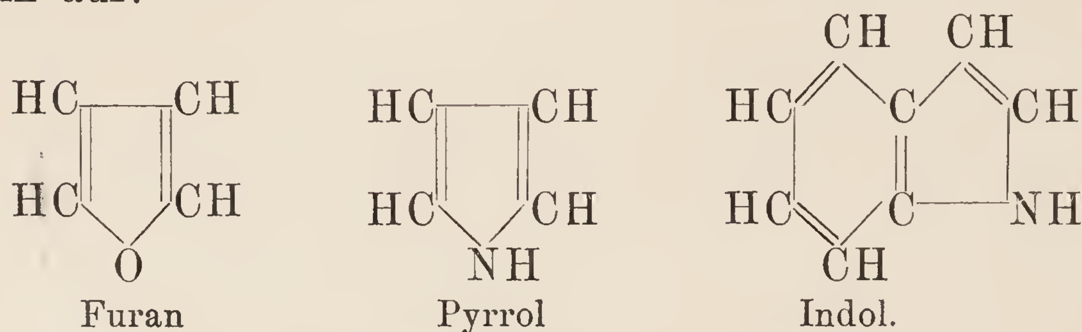
[1]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 31; **136**, 203 u. a.
[2]) Compt. rend. **65**, 468, 862.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 114.

Verbindungen, welche der Letztgenannte als Homologe der Cyanwasserstoffsäure bezeichnete. E. Meyer hatte schon im Jahre 1856 die Einwirkung von Jodäthyl auf Silbercyanid untersucht und das isomere Cyanäthyl in den Händen gehabt, ohne es doch als eigenartige Verbindung zu erkennen. Gautier erhielt es eben durch die letztgenannte Reaktion, während Hofmann es in ganz anderer Weise gewann, nämlich bei Einwirkung von Chloroform auf primäre Amine in Gegenwart von Alkali. „Aus einem scharf gezeichneten Bildungsprozeß hervorgehend“, sagt Hofmann, „von ganz unerwarteten Eigenschaften, stabil unter gewissen Verhältnissen, veränderlich unter anderen, durch eine Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, wie sie nicht mannigfaltiger gedacht werden kann, vereinigen diese Körper alle Bedingungen, welche zu einer umfassenden Arbeit einladen.“ Diese widerlich riechenden — „der Geruch überbietet alles, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat“ — und giftigen Körper boten tatsächlich großes chemisches Interesse dar. Die Ursache der Isomerie zwischen diesen Verbindungen und den wahren Nitrilen — eine neue, eigenartige Form der Isomerie — wurde sowohl von Gautier als von Hofmann erkannt, indem sie nicht, wie die Nitrile, von Säuren in Ammoniak und einer Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt gespalten wurden, sondern ein Alkylamin und Ameisensäure lieferten. In ihnen muß, wie Gautier sagte, der Kohlenstoff des Alkoholradikals mit dem Stickstoff des Cyans „angelötet“ sein, während in den Nitrilen der Kohlenstoff des Cyans mit dem Radikal verbunden ist. Die neuen Verbindungen, die dann vielseitig weiter untersucht wurden, trugen zunächst die Bezeichnung Formylnitrile, wurden aber später Carbylamine oder Isonitrile genannt.

Beim Erhitzen der Brenzschleimsäure mit Natronkalk erhielt Limpricht (1870) eine Verbindung, C_4H_4O, die er als ein Phenol ansah und als „Tetraphenol“ bezeichnete, während Baeyer die Verbindung, wegen ihrer nahen Beziehungen zu Furfurol, später Furfuran oder Furan nannte. Es war die Stammsubstanz einer Gruppe von Verbindungen, denen die schon längst bekannten Furfurol (Fownes, 1849) und Brenzschleimsäure angehören. Baeyer hat die Konstitution des Furans und ihre Analogie mit dem früher aus Teer isolierten Pyrrol richtig erkannt.

Im Jahre 1866 hatte Baeyer durch Erhitzen von Oxindol mit Zinkstaub das Indol, C_8H_7N, erhalten, welches er kurz nachher auch direkt durch Reduktion von Indigo gewann, weshalb er es

als bewiesen betrachtete, „daß das Indol auch die Muttersubstanz des Indigblaus ist“. Als er und Emmerling dann das Indol durch Reduktion der o-Nitrozimtsäure erhielten, sprach er die Meinung aus, „daß das Indol aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphthalin aus zwei Benzolringen“. Er stellte für Furan, Pyrrol und Indol folgende, später bestätigte Formeln auf:



Furan Pyrrol Indol.

Die zahlreichen, größtenteils später entdeckten Derivate dieser Verbindungen, namentlich die Pyrrol- und Indolverbindungen, bilden umfassende Körpergruppen. Jene sind namentlich von Ciamician, diese von Baeyer untersucht worden.

Die Reaktion, Einwirkung von Salpetersäure, welche zur Bildung organischer Nitroverbindungen führt, schien nur für die aromatischen Substanzen gültig zu sein. Die den wichtigen Nitrobenzolen entsprechenden Nitroparaffine waren nicht bekannt. Das Jahr 1872 brachte die Entdeckung derselben, und zwar durch den damals jungen V. Meyer[1]). Die Reaktion, welche hier zum Ziele führte, war die Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide. Diese neuen Verbindungen hatten ganz auffallende Eigenschaften. Besonders unerwartet war ihre saure Natur, welche Erscheinungen Meyer durch den Einfluß der negativen Nitrogruppe auf die an dem gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome deutete. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Nitroparaffine war im hohen Grade interesseerregend. Es bildeten sich ganz eigenartige Verbindungen, aus den primären Nitrokörpern die Nitrolsäuren, aus den sekundären die Pseudonitrole, während die tertiären Nitroverbindungen nicht angegriffen wurden. Die Äthylnitrolsäure bezeichnete Meyer als einen „der merkwürdigsten Körper, der überhaupt existiert“. Diese Reaktion, welche in den zwei ersteren Fällen mit charakteristischen Farbenveränderungen verbunden ist, benutzte er zu einer scharfen Diagnose der primären, sekundären und tertiären Alkohole. „Es ist“, schrieb er, „fast unglaublich, was man hier erreichen kann, und ich hatte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 1.

daran eine unmenschliche Freude. Alle Chemiker, denen ich die Versuche gezeigt habe, waren wirklich frappiert davon, und ich glaube auch, daß es kein Beispiel gibt, wo man so feine Isomerieverhältnisse mit Spuren von Substanz durch Farbenerscheinungen beobachten und ad oculos demonstrieren kann [1])." Fast gleichzeitig mit Meyer ist auch Kolbe durch Umsetzung der α-Halogenfettsäuren zu den Nitroparaffinen gelangt.

Die Entdeckung der Nitroparaffine erwies sich als sehr fruchtbar. Das Studium derselben bildete den Übergang zu anderen Untersuchungen, durch welche wieder ganz neue Arbeitsgebiete erschlossen wurden. Es genügt, hier die Nitrosoverbindungen und die Oxime zu erwähnen. In der Umsetzung zwischen Aldehyden und Ketonen mit Hydroxylamin entdeckte Meyer eine Reaktion von ausgedehnter Anwendbarkeit. Es entstanden hierbei die früher unbekannten Oxime, die Aldoxime und Ketoxime, welche bei der Forschung in der organischen Chemie, sowohl theoretisch als auch praktisch, von hervorragender Bedeutung geworden sind. Die ersten Oxime, aus Aceton und Aldehyd, wurden 1882 von Meyer und Janny gewonnen.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurenitrile und auf Säureanhydride führte zur Entdeckung der Amidoxime, $R.C(NH_2):N.OH$, bzw. der Hydroxamsäuren, $R.C(OH):N.OH$ (Lossen, 1872), welche jedoch keine größere Bedeutung erlangten. Diesen Verbindungen nahestehend sind die von Pinner 1883 entdeckten und eingehend untersuchten Imidoäther, $R.C(:NH).OR$, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch eines Nitrils und eines Alkohols gewonnen wurden.

In die siebziger Jahre fällt noch die Entdeckung einer anderen wichtigen Körpergruppe, die der Hydrazine durch E. Fischer. Die Reduktion des Azobenzols zu Hydrazobenzol war bekannt, die entsprechende Reduktion der Diazokörper war aber nicht gelungen. „Da aber", sagt Fischer [2]) in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (1875), „gerade jene einfachen Reduktionskörper als erste, aromatische Substitutionsprodukte der Gruppe NH_2-NH_2, von welcher bisher nur die Hydrazokörper bekannt waren, für die Theorie der Stickstoffverbindungen ein besonderes Interesse bieten, so habe ich die Versuche in dieser Richtung wieder aufgenommen und bin dabei zu einer Klasse von gut

[1]) Nekrolog über V. Meyer von R. Meyer (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 4505).

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 8, 589.

charakterisierten Basen gekommen, deren Salze sich von denen der Diazokörper durch einen Mehrgehalt von 4 H unterscheiden und für die ich den Namen Hydrazinverbindungen in Vorschlag bringe." Die zuerst gewonnene Base war das Phenylhydrazin. Die entsprechenden Alkylhydrazine stellte Fischer im Jahre 1879 dar, und zwar durch Reduktion der Nitrosoalkylharnstoffe. Im Jahre 1883 beobachtete Fischer, daß das Phenylhydrazin, in gleicher Weise wie Hydroxylamin, leicht mit Aldehyden und Ketonen reagiert unter Bildung von Hydrazonen; es fand bald als Reagens auf diese Verbindungen ausgedehnte Anwendung. Namentlich beim Studium der Zuckerarten hat das Phenylhydrazin sowohl für den analytischen Nachweis derselben als bei Bestimmung ihrer Konstitution Dienste geleistet, die nicht überschätzt werden können. Ohne dieses Agens wäre wohl überhaupt eine chemische Klarlegung der Zuckergruppe nicht möglich gewesen.

Durch Oxydation der Dialkylhydrazine mit Quecksilberoxyd gewann Fischer die merkwürdigen Verbindungen, welche als Tetrazone bezeichnet werden und vier aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten, $R_2N.N:N.NR_2$.

Das große Reaktionsvermögen des Hydrazins ist auch in anderer Hinsicht, namentlich für synthetische Zwecke, zur Gewinnung stickstoffreicher Verbindungen ausgenutzt worden. Mit Hilfe derselben wurden z. B. die Pyrazole, unter diesen das Antipyrin (Knorr, 1887), gewonnen. An diese Untersuchungen schließen sich auch die schönen Hydrazinarbeiten von Curtius an (das freie Hydrazin war 1889 von ihm entdeckt worden), der dabei unter anderem die Diazoimide oder Azide, $R.N{<}\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$, gewann, welche als Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure betrachtet werden können, und aus denen diese höchst interessante Säure zuerst erhalten wurde (1890). Auch die Entdeckung der Semicarbazide durch Thiele (1894) gehört hierher.

In diesem Zusammenhang kann erwähnt werden, daß die erste Diazoverbindung der aliphatischen Reihe, Diazoäthansulfosäure, im Jahre 1879 von E. Fischer erhalten wurde. Curtius gelang es 1883, durch Diazotierung der aliphatischen Aminosäuren die Diazofettsäuren zu gewinnen. Das ganze Gebiet der aliphatischen Diazokörper ist dann von ihm, sowie von Thiele, Angeli u. a. durchgearbeitet worden. Es hat sich ergeben, daß die durch Diazotierung hier entstehenden Verbindungen nicht

den aromatischen Diazoniumkörpern entsprechen, sondern die Gruppe $=C\langle{N \atop N}\|$ enthalten. Das einfache Diazomethan, CH_2N_2, wurde 1894 von v. Pechmann gewonnen.

Obgleich eine innere Anhydridbildung bei Oxysäuren schon lange bekannt war, wie z. B. die Bildung der Paraconsäure aus Itamalsäure, der Terebinsäure aus Diaterebinsäure, die Cumarinbildung usw., so wurde dieser Vorgang anfangs als eine der Laktidbildung bei der Milchsäure analoge Reaktion angesehen, und die anhydrischen Verbindungen als laktidartige Anhydride bezeichnet. Erst mit der Entdeckung eines einfachen aliphatischen Anhydrids dieser Art, des Isocaprolaktons, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!\underset{|____________O____________|}{C-CH_2.CH_2.CO}$, durch Bredt und Fittig 1879, wurde klar, daß sie ganz eigenartige Körper sind[1]). Die eigentümliche Bildungsweise dieser Verbindung, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine ungesättigte Säure, Brenzterebinsäure, und ihre auffallenden Eigenschaften — ein leicht destillierbares Öl, vollkommen neutral, indifferent gegen Wasser und aus wässeriger Lösung ausscheidbar durch Natriumcarbonat — zeigten, daß sie mit den Laktiden gar nicht zusammengehören konnte. Fittig stellte dementsprechend diese inneren Esteranhydride der Oxysäuren, die er Laktone nannte, als eine besondere Körpergruppe auf. Fittigs Vermutung, daß das Isocaprolakton nicht lange der einzige Repräsentant in der Milchsäurereihe bleiben werde, erwies sich als zutreffend. Die in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über ungesättigte Säuren führten bald zur Entdeckung und Isolierung mehrerer zu dieser Reihe gehörenden einfachen Laktone. Auch in anderen Oxysäurereihen wurden sie in großer Zahl aufgefunden. Unter den Benzolderivaten erwies sich das von Hessert (1878) durch Reduktion des Phthalylchlorids erhaltene Phthalid,



$C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$, als der einfachste Vertreter dieser Körpergruppe.

Die erstgefundenen und untersuchten Laktone waren Anhydride von γ-Oxysäuren, also γ-Laktone. Das erste δ-Lakton, δ-Caprolakton, wurde von Wolff (1883) dargestellt. Später sind auch ε-Laktone gewonnen worden. Auch β-Laktone scheinen unter

---

[1]) Ann. d. Chem. **200**, 58.

gewissen Umständen existenzfähig zu sein (Basler, Prausnitz, 1883) u. a.

Die Laktone sind sehr beständige Verbindungen mit nur geringem Reaktionsvermögen. Sie eignen sich deswegen überhaupt nicht zur Gewinnung anderer Verbindungen. Sie gehören aber zu den sehr verbreiteten Naturkörpern, und ihr Studium ist für die Konstitutionsbestimmungen wichtig gewesen. Auch sind sie wegen ihrer Entstehung durch intramolekulare Reaktionen, bei gewisser Entfernung der reagierenden Gruppen voneinander in der Verkettung, in stereochemischer Hinsicht eine interessante Körpergruppe [1]).

Die Körpergruppe, welche uns jetzt begegnet, gehört einem ganz anderen Gebiete der organischen Chemie an als die letztgenannten. Es ist das Thiophen und seine Derivate, deren Entdeckung durch V. Meyer in das Jahr 1882 fällt [2]). Die Bekanntschaft mit dem Thiophen gründet sich nicht auf eine rein künstliche Darstellung desselben, sondern es wurde einfach als Bestandteil des gewöhnlichen Benzols aufgefunden. Die Entdeckung wurde durch einen Zufall veranlaßt. Meyer erzählt selbst hierüber wie folgt: „In einer Experimentalvorlesung wünschte ich, meinen Zuhörern die Reaktion zur Auffindung des Benzols zu demonstrieren, welche darauf beruht, daß Benzol mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure das tiefblau gefärbte Indophenin erzeugt (die Reaktion war 1879 von Baeyer aufgefunden worden). Unmittelbar vorher hatte ich mich von dem sicheren Eintreten der Reaktion überzeugt und war nicht wenig erstaunt, in der Vorlesung selbst, in welcher ich die Erscheinung benutzen wollte, um ein aus Benzoesäure durch Destillation erhaltenes Öl als Benzol zu charakterisieren, ein vollständig negatives Resultat zu erhalten. Mein damaliger Assistent, Herr T. Sandmeyer, machte mich zwar sogleich darauf aufmerksam, daß vor der Vorlesung der Versuch mit einer anderen Benzolprobe gemacht worden sei, und mit dieser gelang dann das Experiment auch sogleich in erwünschter Weise. Aber das Rätsel war damit nicht gelöst, und indem ich die auffallende Erscheinung angesichts meines Auditoriums konstatierte, fügte ich die Bemerkung hinzu, daß hier ein Problem vorliege, dessen experimentelle Lösung bedeutungsvolle Aufschlüsse geben müßte."

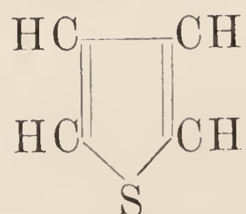
---

1) Siehe Edv. Hjelt, Über die Laktone. (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **8**, 3/4, 1903.)

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 1465.

Meyer griff auch gleich das Problem an und kam sofort auf richtige Spuren. Das chemisch reine Benzol zeigte die Indopheninreaktion nicht, wohl aber alle Teerbenzole. Wenn er diese mit konzentrierter Schwefelsäure schüttelte, so wurde ihnen die Reaktionsfähigkeit mit Isatin und Schwefelsäure entzogen, während die entstandene Sulfosäure bei der trockenen Destillation ein stark „aktives Benzol" lieferte. Es gelang ihm nachzuweisen, daß — was niemand vorher hätte erwarten können — das gewöhnliche Benzol einen sehr reaktionsfähigen Fremdstoff enthält, der physikalisch und auch chemisch dem Benzol sehr ähnlich ist und Schwefel enthält. „Ich muß gestehen", schrieb er an Baeyer[1]), „daß ich mich noch bei keiner Arbeit so viel gewundert habe, wie bei dieser. Ich traue meinen eigenen Beobachtungen nicht." Nach vielen Bemühungen gewann er den Körper rein und stellte seine Zusammensetzung fest. „Die Analysen", schrieb er wieder an Baeyer, haben für den schwefelhaltigen Körper die Formel C_4H_4S bestätigt. Er siedet bei 84°. Wie soll er nun heißen? Ich bitte Sie zu einer Taufe als Gevatter, bitte teilen Sie mir doch Ihre Ansichten über einige Namen mit. Thiofurfuran gefällt mir nicht. . . . Violen wollte Caro nicht. . . . Was meinen Sie zu Indogen . . . oder Indophen oder etwa Thiochrom? Kryptan? Kryptophen (weil in Benzol verborgen)?" Es blieb beim „Thiophen", welches einerseits den Schwefelgehalt, andererseits die große Ähnlichkeit der Verbindung und ihrer Derivate mit den Phenylverbindungen zum Ausdruck bringt.

Für seine Konstitution ergab sich die Formel:



die durch spätere Synthesen (Volhard, Paal) bestätigt wurde. Das Thiophen reihte sich also dem früher bekannten Pyrrol und Furan an.

Überaus interessant und die Analogie des Thiophens mit Benzol beleuchtend war die weitere Tatsache, daß auch die Toluol- und Xylolfraktionen des Steinkohlenteers Thiophenkörper enthielten, und zwar den entsprechenden Homologen des Thiophens, Methylthiophen oder Thiotolen und Dimethylthiophen oder Thioxen. Die Substitutionsvorgänge bei den Thiophenen erwiesen sich als

[1]) Nekrolog über V. Meyer, l. c.

denen des Benzols entsprechend, und die erhaltenen Derivate besaßen Eigenschaften, die denen der Benzolverbindungen äußerst ähnlich sind. Als Meyer die Tiophencarbonsäure gewonnen hatte, schrieb er: „Die der Benzoesäure entsprechende Carbonsäure gleicht der Benzoesäure so täuschend (Schmelzp. 118°, Geschmack, Geruch, Sublimation usw. alles absolut genau dasselbe), daß ich immer eine wahre Angst habe, es möchte Benzoesäure sein.“ Die Schwefelbestimmung aber beruhigte ihn.

Das Tiophen und seine Derivate wurden zu einem neuen Kapitel der organischen Chemie, die in den folgenden Jahren von Meyer und seinen Schülern ausgebaut wurde (nicht weniger als 100 Abhandlungen über diese Stoffe wurden veröffentlicht). Im großen und ganzen erwies sich die neue Gruppe als ein Abbild der Benzolchemie [1]). Sie ließ erkennen, daß der Begriff „aromatische Verbindungen“ nicht, wie man bisher angenommen, mit dem der Benzolverbindungen synonym war, sondern einer Erweiterung bedurfte. Als solche haben aber die einzelnen Thiophenverbindungen keine größere Bedeutung erhalten.

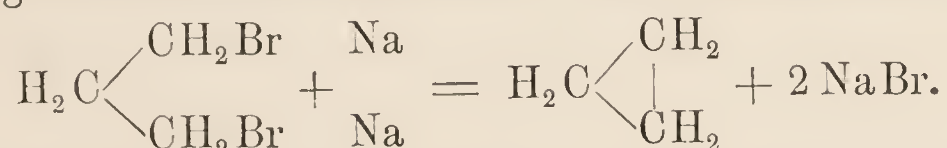
In den achtziger Jahren wurde die organische Chemie auch mit verschiedenen anderen neuen Gruppen von „heterozyklischen“ Verbindungen bereichert, d. h. Verbindungen, welche, wie Thiophen, Pyrrol, Furan und Pyridin, in der zyklischen Verkettung neben Kohlenstoff auch andere mehrwertige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel) enthalten. Zu diesen gehören die Pyrazole (Knorr, Buchner, Balbiano), die Benzimidazole und Glyoxaline (Hobrecker und Hübner, Ladenburg, Hinsberg, Japp), die Oxazole (Ladenburg, Blümlein, Levy, Claisen), die Thiazole (A. W. Hofmann, Gabriel, Hantzsch). Noch zahlreicher waren die neuen Körpergruppen der sechsgliederigen Ringsysteme, wie die Pyronverbindungen mit einem Ringsauerstoffatom (Hantzsch, v. Pechmann, Ost), die Pyrimidine (E. v. Meyer), die Pyrazine (V. Meyer und Treadwell), Cinnoline (v. Richter), Chinazoline (Gabriel), Pyridazine (Täuber), Phenazine (Witt, Claus), Paroxazine (Knorr), Metoxazine (Gabriel, Widman), Metathiazine (Gabriel), Parathiazine (Langlet, Bernthsen) u. a. Ein kurzer geschichtlicher Überblick über die Entdeckung aller dieser Körpergruppen und ihre Beziehungen zueinander, der einigermaßen aufklärend und orientierend wäre, läßt sich nicht geben. Beim Studium dieser heterozyklischen Verbindungen, welche

[1]) Eine Zusammenfassung dieser Untersuchungen gab Meyer in der Schrift „Die Thiophengruppe“, Braunschweig 1888.

in den achtziger und neunziger Jahren zu dem beliebtesten Gebiete der organisch-chemischen Forschung gehörten, haben sich die strukturchemischen Lehren gut bewährt.

In diese Zeit fällt auch das erste Studium der umfassenden Gruppe der Polymethylenverbindungen, welche, obgleich sie eine zyklische Verkettung enthalten, aliphatischen Charakter tragen. Hierher gehörige Verbindungen waren wohl schon früher in den Additionsderivaten der Benzolverbindungen bekannt. In naher Beziehung zu ihnen standen auch die zyklischen Terpene, deren Zusammengehörigkeit mit dem Benzolkohlenwasserstoff Cymol frühzeitig erkannt worden war. Sie wurden aber bei der Systematik nicht gebührend als eigenartige Körpergruppe berücksichtigt. Alle diese Verbindungen enthielten eine zyklische Verkettung von sechs Kohlenstoffatomen, und man war geneigt, anzunehmen, daß ringförmige Kohlenstoffkerne mit weniger als sechs Ringatomen nicht existenzfähig wären.

Mit großem Interesse wurde deswegen die Entdeckung des Trimethylens durch A. Freund (1882) empfangen[1]). Er erhielt es durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid, also durch Schließung einer offenen Kette von drei Kohlenstoffatomen:



Es gelang Freund, die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs sicher festzustellen. Der Ring konnte zwar durch Addition (Halogen, Halogenwasserstoff) gesprengt werden, aber die Reaktion fand hier nicht so leicht statt, wie beim isomeren Propylen.

Dieser Synthese folgten bald andere, die zur Bildung von Ketonen und Säuren der Polymethylenreihe führten.

Perkin jun., dem die größten Verdienste um die synthetische Gewinnung der Polymethylenverbindungen zukommt, hat sie mit Hilfe des Acetessigesters, Benzoylessigesters und Malonsäureesters erhalten. Aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester gewann er (1883) eine Tetramethylendicarbonsäure, die durch Kohlendioxydabspaltung in Tetramethylenmonocarbonsäure überging:



Die Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriummalonsäureester war von Fittig und Röder im selben Jahre untersucht

[1]) Monatsh. f. Chemie 3, 625.

worden und die gewonnenen Säuren als Vinylmalonsäure bzw. Vinylessigsäure, die damals unbekannte Isomere der Crotonsäuren, $CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H$, aufgefaßt worden. Gleichzeitig war auch Perkin mit dem Studium derselben Reaktion beschäftigt, betrachtete aber die gebildeten Säuren als Trimethylendicarbonsäure bzw. Trimethylencarbonsäure, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> CH.CO_2H$. Das Verhalten dieser Säure sprach mehr für die zyklische als für die ungesättigte Natur derselben, aber Fittig hielt doch an seiner Auffassung fest. Endgültig erledigt wurde die Kontroverse erst im Jahre 1899, als J. Wislicenus sowie Fichter und Krafft die wahre Vinylessigsäure gewannen und ihre Verschiedenheit von der aus Malonsäureester dargestellten erwiesen.

Inzwischen waren andere Polymethylenverbindungen von Perkin synthetisch dargestellt worden, unter diesen auch Pentamethylencarbonsäuren (1885). Später gelang es, die Stammkohlenwasserstoffe dieser Verbindungen selbst, die Ringhomologen des Trimethylens zu gewinnen, nämlich Tetramethylen (Willstätter und Bruce, 1907) und Pentamethylen (Wislicenus und Hentzschel, 1893). Jenes sowie andere hierher gehörige Kohlenwasserstoffe wurden auch als Bestandteile des kaukasischen Petroleums aufgefunden und sind deswegen als Naphthene bezeichnet worden (Markownikoff, Aschan). Das Hexamethylen, von Zelinsky in reinem Zustande erhalten (1895), erwies sich als identisch mit v. Baeyers Hexahydrobenzol. Durch Reduktion des zyklischen Ketons Suberon (aus Korksäure) gewann Markownikoff (1893) das siebengliederige Heptamethylen (Suberan). In neuester Zeit ist auch das Octomethylen, Cyclooctan, bekannt geworden (Willstätter, 1908).

Polymethylene oder Cycloparaffine sowie die aus ihnen durch Austreten von zwei oder vier Wasserstoffatomen hergeleiteten ungesättigten zyklischen Verbindungen, denen auch die Terpene und Campherarten zugehören, werden nach dem Vorschlage von Bamberger (1889) mit dem glücklich gewählten Namen „alizyklische Verbindungen“ bezeichnet. Die Gruppe, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade gefesselt hat, ist in den letzten Jahrzehnten eifrig bearbeitet und durch neues Material ansehnlich erweitert worden [1]).

---

[1]) Das Gebiet ist ausführlich monographisch behandelt worden in „Chemie der alizyklischen Verbindungen“ von O. Aschan, Braunschweig 1905.

Es ist recht auffallend, daß wir, zehn Jahre nach der Entdeckung des Thiophens, wieder V. Meyer als Entdecker einer neuen merkwürdigen Klasse von Verbindungen mit ganz eigenartigem Charakter begegnen. Seine Begabung fand offenbar in dieser Art des Schaffens ihr richtiges Feld. Er äußert selbst, daß es ihm ein Bedürfnis sei, dann und wann „etwas recht Hübsches, Einschlagendes zu finden, damit man wieder so rechte Freude am Laboratorium bekäme". Es ist jetzt die Rede von dem ganz unerwarteten Erscheinen der Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen.

Meyer untersuchte im genannten Jahre gemeinsam mit Wachter die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf o-Jodbenzoesäure[1]). Sie erhielten eine schöne, kristallisierende Säure, die aber keine Nitrosäure war, überhaupt keinen Stickstoff enthielt, sondern nach der Formel $C_7H_5O_3J$ zusammengesetzt, also aus der Jodbenzoesäure durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff entstanden war. Diese Säure besaß ganz eigentümliche Eigenschaften — „sie gibt lauter überraschende Reaktionen" — und namentlich war ihr starkes Oxydationsvermögen auffallend. Sie entwickelte mit Salzsäure Chlor und schied Jod aus Jodkaliumlösungen ab. Dabei wurde die Jodbenzoesäure wiedergebildet. Es erwies sich, daß der Sauerstoff an Jod gebunden war, $OJ.C_6H_4.CO_2H$; sie wurde Jodosobenzoesäure genannt. Der Säurecharakter dieser Verbindung erwies sich als äußerst schwach. Sein Leitvermögen ist „etwa 20mal so gering als das der schwächsten echten Carbonsäure".

Einige Jahre vor der Entdeckung der Jodosobenzoesäure (1886) hatte Willgerodt durch Anlagerung von Chlor an aromatische Jodide die Jodidchloride erhalten, z. B. $C_6H_5J.Cl_2$. Er fand nun, daß diese Chloride durch Alkalien in Jodosoverbindungen übergeführt werden. Das Phenyljodidchlorid lieferte so Jodosobenzol, $C_6H_5J:O$. In ähnlicher Weise konnte auch die Jodbenzoesäure erst in ein Chlorid und dann in Jodosobenzoesäure übergeführt werden. Auch die m- und p-Verbindungen waren dieser Umwandlung fähig. Die Jodosokörper zeigen in ihrer Zusammensetzung Analogie mit den Nitrosoverbindungen. Dementsprechend lassen sie sich, wie Willgerodt und Meyer fanden, durch Oxydation in Jodoverbindungen, z. B. Jodobenzoesäure, $O_2J.C_6H_4.CO_2H$, überführen. Diese unterscheiden sich scharf von den Jodosokörpern.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, 2632.

Sie wirken noch stärker oxydierend und zersetzen sich unter Explosion.

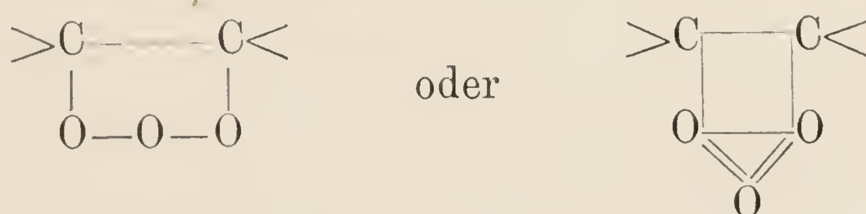
Das merkwürdigste Ergebnis dieser Arbeiten war aber die Entdeckung einer neuen Klasse jodhaltiger Basen, der Jodoniumbasen. Es wurde schon erwähnt, daß die Jodosobenzoesäure kaum saure Eigenschaften besitzt. Dementsprechend erwies sich das Jodosobenzol als basisch, indem es mit Säuren beständige Salze liefert. Durch Behandlung des Jodosobenzols mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt Meyer das Sulfat einer Base, welches durch Umsetzung mit Chlor-, Brom- und Jodkalium in die schwerlöslichen Halogensalze übergeführt werden konnte und aus denen eine Base in Freiheit gesetzt wurde, deren Konstitution durch die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix} > J.OH$ ausgedrückt werden kann. Es gelang Meyer auch, die einfachste Base dieser Reihe, das Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2J.OH$, zu gewinnen. Die Salze dieser Base erinnern stark an Metallsalze und zeigen besonders eine so weitgehende Ähnlichkeit mit den Salzen des Talliums, daß man die Gruppe $(C_6H_5)_2J-$ fast als ein „organisches Metall" bezeichnen könnte.

In einer Darstellung der Ergebnisse der Untersuchungen über die Jodoniumbasen sagt Meyer: „Ziehen wir die Summe aus den im Vorstehenden geschilderten Verhältnissen, so ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß das Jod, welches man unter die Elemente mit stärkst ausgeprägtem elektronegativem Charakter einzureihen gewohnt ist, unter Umständen als dreiwertiges Element die Rolle eines eminent basenbildenden Stoffes spielen kann. Besonders auffallend wird die Tatsache noch dadurch, daß sich selbst in Verbindung mit dem sonst negativ wirkenden Phenyl diese basische Natur des Jodatoms geltend zu machen vermag, so daß eine Verbindung von Jod und Phenylen (die man als negative Radikale betrachtet) mit Hydroxyl die Eigenschaften einer alkalischen Base besitzt. Eine gewisse Analogie mit den schon in den sechziger Jahren (S. 403) entdeckten Sulfoniumbasen, z. B. Triäthylsulfoniumhydrat, $(C_2H_5)_3S.OH$, ist gewiß vorhanden. Hier ist jedoch das Auftreten basischer Verbindungen weniger auffallend, denn Schwefelwasserstoff, H_2S, ist nur eine schwache Säure, und weiter erscheint die Wirkung der aromatischen Radikale auf das Jodatom um so überraschender, als zur Bildung der Sulfonium- und auch Ammoniumverbindungen die aromatischen Radikale sich im Gegensatz zu den Alkylresten gerade als ungeeignet erwiesen haben."

Die Gruppe dieser eigentümlichen Jodverbindungen ist dann noch später von Meyer und namentlich von Willgerodt weiter bearbeitet worden. Es ist Thiele (1909) gelungen, Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen auch in der aliphatischen Reihe (bei ungesättigten Verbindungen) darzustellen, wodurch die Annahme, daß sie eine spezielle Eigentümlichkeit der aromatischen Reihe sind, hinfällig geworden ist.

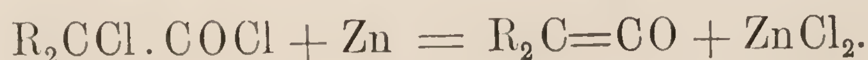
Die von E. Fischer im Jahre 1901 entdeckten Polypeptide, welche amidartig aneinander gebundene Aminosäurereste enthalten und wahrscheinlich in ihren höheren Stufen Peptone sind, wurden schon in Zusammenhang mit den Versuchen, die Eiweißkörper synthetisch darzustellen, erwähnt (s. S. 398).

Bei einer systematisch durchgeführten Untersuchung über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen entdeckte Harries im Jahre 1904 die interessanten Körper, welche Ozonide genannt werden[1]). Sie bilden sich durch Addition des Ozonmoleküls an die doppelte Kohlenstoffbindung ungesättigter Körper und enthalten also die Gruppe



Sie sind unbeständige explosive Körper, die von Wasser unter Sprengung der Kohlenstoffbindung und Bildung von zwei Molekülen Aldehyd oder Keton zersetzt werden, wobei zugleich Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Für die Ermittelung der Konstitution ungesättigter Körper haben die Ozonide (oder die Ozonwirkung) einen erheblichen Wert erhalten.

Als eine neue Klasse von Körpern müssen die von Staudinger im Jahre 1905 entdeckten Ketene angesehen werden[2]). Sie sind zwar ihrer Zusammensetzung nach nichts anderes als ungesättigte Ketone vom Typus $R_2C{=}CO$, aber diese neuartige Kombination von Carbonyl und zweifacher Kohlenstoffbindung verleiht diesen Körpern einen ganz eigenartigen Charakter. Sie wurden zuerst aus α-halogensubstituierten Säurechloriden durch Einwirkung von Zink gewonnen, also durch Eliminierung des Halogens:



$$R_2CCl.COCl + Zn = R_2C{=}CO + ZnCl_2.$$

---

[1]) Ann. d. Chemie, **343**, 311.

[2]) Siehe H. Staudinger, Die Ketene. (Chemie in Einzeldarstellungen I.) Stuttgart 1912.

Nachher wurden auch andere Darstellungsmethoden aufgefunden, nämlich aus Säureestern, Säurechloriden, Ketonen und Diazomethanverbindungen. Die Ketene sind meistens unbeständige Körper, welche hohe Reaktionsfähigkeit besitzen. Sie sind leicht der Polymerisation und Autooxydation zugänglich und lagern sich additionell an ungesättigte Verbindungen an. Charakteristisch ist ihr leichter Übergang in Säuren und Säurederivate, so daß man sie geradezu als monomolekulare Anhydride von Säuren bezeichnen könnte: $R_2C{=}CO + H_2O = R_2CH.COOH$.

Als erster Vertreter dieser Gruppe wurde das Diphenylketen, $(C_6H_5)_2C:CO$, dargestellt, und das erste aliphatische Keten war das Dimethylketen, $(CH_3)_2C:CO$ (1906). Das allereinfachste Keten, $CH_2:CO$ wurde von Wilsmore entdeckt (1907).

„Die Zahl der Ketene wird zwar immer, infolge ihrer schweren Zugänglichkeit, gering bleiben, und auch praktische Bedeutung wird diesen Körpern deswegen wohl nie zukommen. In ihren Umsetzungen zeigen sie aber eine noch kaum beobachtete Mannigfaltigkeit, und die Zahl ihrer Reaktionen wird sich bei weiterem Studium wohl noch beträchtlich vermehren lassen, so daß sich eine gesonderte Behandlung in den Lehrbüchern wohl bewähren könnte“ (Staudinger, 1912).

Wir müssen hier noch kurz die eigentümlichen Verbindungen, welche als freie Kohlenstoffradikale erscheinen oder als Verbindungen mit „dreiwertigem Kohlenstoffatom“ bezeichnet werden, berücksichtigen. Wenn sie auch keine eigentliche spezielle Körpergruppe bilden, so zeigen sie in bezug auf Zusammensetzung und Verhalten Eigenartigkeiten, die ihnen eine Sonderstellung in der organischen Chemie geben. Der einfachste Repräsentant derselben ist das Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, welches Gomberg[1]) im Jahre 1900 erhielt, als er Triphenylchlormethan unter ganz besonderen Umständen und bei sorgfältigem Luftausschluß mit Zink behandelte:



$$2\,(C_6H_5)_3CCl + Zn = 2\,(C_6H_5)_3C- + ZnCl_2.$$

Die so gewonnene Substanz zeigte in höchstem Maße die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Mit Jod lieferte sie Triphenylmethanjodid, durch atmosphärischen Sauerstoff wurde sie in das Peroxyd, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$, überführt usw. Das Verhalten war nach Gomberg nur mit der Annahme eines freien Triphenylmethyls vereinbar. „Die Existenz des Triphenylmethyls

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 3150.

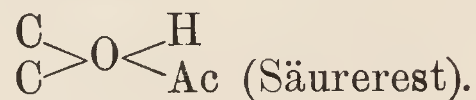
erfordert naturgemäß", sagt er, „die Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff. — — Die Existenz eines derartigen Körpers zeigt, daß, wenn drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch drei Phenylgruppen gesättigt sind, es schwierig, vielleicht unmöglich wird, noch als viertes solch eine komplizierte Gruppe einzuführen, wie es der Rest $(C_6H_5)_3C$ ist. Nur Atome oder einfach gebaute Gruppen, wie Halogene, Sauerstoff, Hydroxyl usw. vermögen sich mit einem derartigen Kohlenstoffatom zu vereinigen. Ob dies dem negativen Charakter der drei Phenylgruppen oder der Tatsache zuzuschreiben ist, daß diese Gruppen zu viel des Raumes um ein Kohlenstoffatom beanspruchen und so die Einführung einer vierten komplizierten Gruppe unmöglich machen, ist eine Frage ganz anderer Art."

Die Annahme eines „dreiwertigen Kohlenstoffatoms" in dem angeführten Sinne war den herrschenden Anschauungen und Gefühlen sehr fremd und wurde anfangs bestritten. Gomberg selbst sah sich gezwungen, sie vorübergehend zu verlassen. Jacobson wollte das Verhalten des Triphenylmethyls auf Grund einer bimolekularen chinoiden Formel erklären. Die weiteren Untersuchungen Gombergs sowie die in neuester Zeit von Schmidlin, Schlenk u. a. haben indessen die Existenz des Triphenylmethyls und anderer ähnlich zusammengesetzter Radikale, wie Tribiphenylmethyl, $(C_{12}H_9)_3C$, bewiesen. Alle diese Kohlenwasserstoffe kommen in zwei Formen vor, einer farbigen und einer farblosen. Die farbige ist monomolekular und ist als das freie Radikal anzusehen; die farblose enthält zwei dieser Radikale miteinander verbunden. Das farblose Triphenylmethyl ist also Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3$. In Lösung befinden sich diese beiden Verbindungen in einem von den äußeren Umständen abhängigen Gleichgewichtszustande. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe zerfallen also hier in zwei ungesättigte Radikale: $(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3C{-} + {-}C(C_6H_5)_3$. Eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff bilden die von Schlenk und Thal (1913) beschriebenen „Metallketyle", z. B. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} \cdots \\ OK \end{matrix}$, und die von Pummerer und Frankfurter erhaltenen „Ketomethyle" (1914).

Noch ist zu erwähnen, daß Wieland (1911) die interessante Tatsache festgestellt hat, daß durch Depolymerisation von Tetraphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2$ das freie Radikal Diphenylstickstoff, $(C_6H_5)_2N{-}$, das also ein zweiwertiges Stickstoffatom enthält, in prinzipiell gleicher Weise wie das Triphenylmethyl aus Hexaphenyläthan entsteht.

Es hat sich also der alte Traum von der Isolierung der freien Kohlenwasserstoffradikale erfüllt, wenn auch die Lösung des Problems etwas anders ausgefallen ist, als man in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts sich vorstellen konnte.

Es ist hier am Platze, noch einige Worte über die Oxoniumverbindungen zu sagen, obgleich sie keine abgeschlossene Körpergruppe bilden. Daß stickstofffreie sauerstoffhaltige organische Verbindungen schwach basische Eigenschaften zeigen können, war durch mehrere Beobachtungen bekannt. Im Jahre 1899 fanden Collie und Tickle, daß das Dimethylpyron in seinem Verhalten zu Säuren eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Pyridinderivat, Dimethylpyridon, zeigte. Sie nahmen eine Addition der Säure am Sauerstoff an. Zu ähnlichen Resultaten war Kehrmann in bezug auf gewisse Farbstoffe gekommen, und diesbezügliche Betrachtungen wurden auch von Willstätter gemacht. Durch die experimentellen Arbeiten von Baeyer und Villiger (1901) wurde klargestellt, daß der Sauerstoff in allen Klassen der organischen Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften zeigt und daß die Zusammensetzungen der „Sauerstoffsalze" der der Ammoniaksalze entspricht, daß das Sauerstoffatom also bei der Salzbildung (als basisches Element) vierwertig wirkt, z. B.



Das sind die Oxoniumverbindungen, die in den verschiedensten sauerstoffhaltigen Körpergruppen zu finden sind. Den strukturtheoretischen Beweis für die Tetravalenz des Sauerstoffs in diesen Verbindungen lieferten Decker und v. Fellenberg (1907).

XIX.

Tautomerieerscheinungen. Starre oder bewegliche Struktur. Beobachtungen an ungesättigten Alkoholen. Acetessigester. Baeyers Untersuchungen über Isatin. Laars Ansichten. Desmotropie. Weitere Untersuchungen über Keto-Enol-Tautomerie. Allelotrope Gemische. Butlerows Ausführungen (1877). Quantitative Bestimmungen. Tautomerie bei Nitroverbindungen. Pseudosäuren und Pseudobasen nach Hantzsch. Intramolekulare Atomumlagerungen.

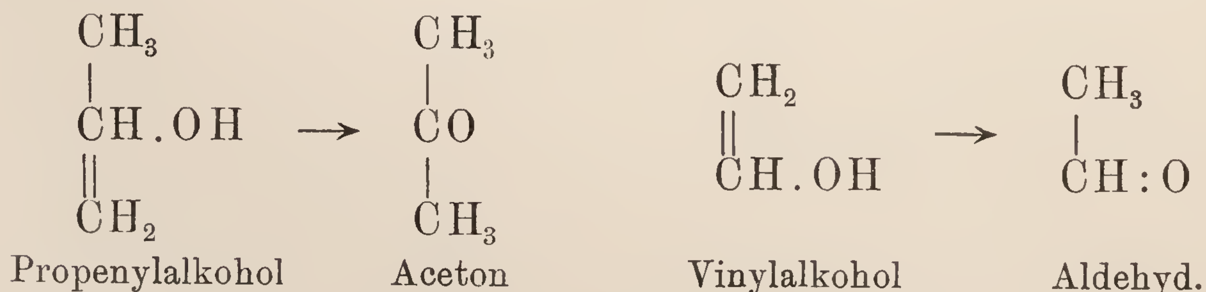
„Es scheint in gewissen Fällen eine Umlagerungsfähigkeit zu bestehen, welche das Reden von einer bestimmten Konstitution ausschließt.“ van 't Hoff.

Als Gerhardt die Meinung aussprach, daß die Zusammensetzung bei einer Verbindung durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden kann, wollte er damit nur sagen, daß dieselbe Verbindung sich nach verschiedener Richtung umsetzen kann. Wirken auf eine solche verschiedene Agenzien ein, sagt er, „so geschieht es oft, daß sie nicht jedem von ihnen dieselbe Seite zum Angriff bietet“. Seine Formeln waren ja auch nur Reaktionsformeln, keine wahren Konstitutionsformeln. In diesem Sinne waren auch anfangs die rationellen Formeln Kekulés zu verstehen. Kolbe nahm, wie schon erwähnt, einen anderen Standpunkt ein. Jede Verbindung hatte eine bestimmte innere Zusammensetzung, und die Aufgabe der rationellen Formel war, dieser Ausdruck zu geben. Nachdem der Begriff chemische Struktur an Präzision gewonnen hatte, wurde auch diese Auffassung die geltende, also die, daß jeder einheitlichen organischen Verbindung eine ganz bestimmte Anordnung der Atome entspricht, und diese Gruppierung konnte nur durch eine Strukturformel ausgedrückt werden. Dies wurde dadurch bestätigt, daß den verschiedenen in Formeln ausdrucksfähigen Strukturmöglichkeiten überhaupt von den in der Wirklichkeit vorhandenen isomeren

Verbindungen entsprochen wurde. Die Struktur der organischen Verbindungen wurde also als starr, nicht als beweglich gedacht. Nur unter dieser Voraussetzung hatten die Strukturformeln eine Berechtigung.

Als Kekulé, wie schon früher erwähnt, in Zusammenhang mit der Benzoltheorie, die Existenz von nur drei, nicht vier, isomeren Biderivaten bei dem Benzol zu erklären suchte, indem er ein stetiges Wechseln der Lage der doppelten Bindungen (Oszillationshypothese) annahm, äußerte er in der Tat den Gedanken, daß dieselbe Verbindung durch verschiedene Formeln ausgedrückt werden könne. Ladenburg wendete ganz richtig gegen diese Hypothese ein, daß „die Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unserer Anschauung, hierdurch aufgegeben werde“. Später (1881) hat van 't Hoff in seiner schon erwähnten Schrift „Ansichten über die organische Chemie“, welche überhaupt zu ihrer Zeit leider zu wenig Beachtung fand, bei Besprechung der Umlagerungen die Meinung ausgesprochen, daß in gewissen Fällen eine Umlagerungsfähigkeit zu bestehen scheine, „welche das Reden von einer bestimmten Konstitution ausschließe und vermöge deren ein fortwährendes Hin- und Hergehen zwischen mehreren Gleichgewichtszuständen stattfinde, welche, jeder für sich, durch eine Strukturformel ausgedrückt werden können“.

In einzelnen Fällen hatte man beobachtet, daß die Isomerien, welche von der Strukturtheorie vorausgesehen werden konnten, in der Wirklichkeit nicht aufzufinden waren, weil die eine Verbindung durch innere Umlagerung in die andere übergeht[1]). So hatte man gefunden, daß β-Brompropylen bei Behandlung mit alkalischen Mitteln Aceton gibt, obgleich man den isomeren ungesättigten Propenylalkohol erwarten konnte, und ebenso zeigte sich, daß bei den Reaktionen, welche zum Vinylalkohol führen mußten, Aldehyd entsteht. Eine Umlagerung des primär gebildeten ungesättigten Alkohols in Keton bzw. Aldehyd findet also statt:



Propenylalkohol Aceton Vinylalkohol Aldehyd.

[1]) Siehe W. Wislicenus, Über Tautomerie. (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge 2, Heft 6/7, 1897.)

Es gelang dagegen Wislicenus (1878), den Äther des Vinylalkohols, $CH_2{=}CH.OC_2H_5$, darzustellen, welcher jedoch bei der Hydrolyse nicht den entsprechenden Alkohol, sondern Aldehyd ergab. In ähnlicher Weise geht der Isopropenylalkohol, $CH_2:C(OH).CH_3$, in Aceton über (Linnemann, Faworsky).

Eine andere hierher gehörige Erscheinung, welche schon früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, war das Verhalten des Acetessigesters. Seit der Entdeckung desselben (Geuther, 1863) schenkten die Chemiker dieser Verbindung viel Interesse, und ihre Konstitution wurde eifrig diskutiert. Nach der von Frankland und Duppa aufgestellten Formel (1865) wäre die Verbindung als Acetoncarbonsäureester, $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, anzusehen, und dieser Auffassung hatte sich auch Wislicenus, der die Verbindung eingehend untersuchte (1877), angeschlossen. Geuther andererseits gab der Formel $CH_3.C(OH) = CH.COOC_2H_5$ den Vorzug, d. h. er betrachtete dieselbe als β-Oxycrotonsäureester. Für jede von diesen beiden Auffassungen konnten starke Gründe angeführt werden. Der Acetessigester schien in einigen Fällen als Keton zu reagieren, in anderen als eine Oxyverbindung. Irgend eine Isomerie konnte hier nicht nachgewiesen werden.

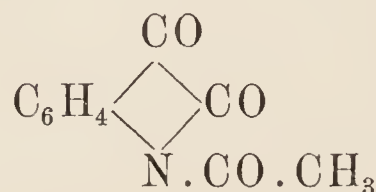
Anläßlich der oben erwähnten Umlagerung gewisser ungesättigter Alkohole in Aldehyd bzw. Keton sprach Erlenmeyer (1880) als allgemein gültige Regel aus, „daß sich die sekundären Alkohole, in welchen die zwei Affinitäten des Radikals $\overset{||}{C}H.OH$ durch zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bindung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde umlagern, und daß ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen zwei Affinitäten des Radikals $\overset{|||}{C}.OH$ durch zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen.“

Zincke drückte (1884) den Gedanken aus, daß man beim Acetessigester sowie auch bei einigen anderen Verbindungen verschiedene Strukturformeln in Betracht ziehen könne. (Er selbst hatte die Identität zwischen α-Naphtochinon-phenylhydrazid und Benzol-azo-α-naphtol konstatiert.)

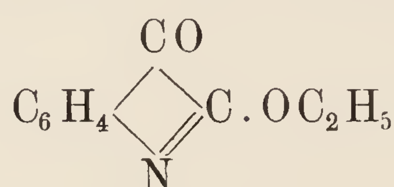
Von besonderer Bedeutung für die Klärung desjenigen Begriffes, welcher später den Namen Tautomerie erhielt, d. h. der Tatsache, daß dieselbe Verbindung unter zwei strukturchemischen Formeln auftreten kann, wurden Baeyers Untersuchungen über das Isatin[1]).

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 2188.

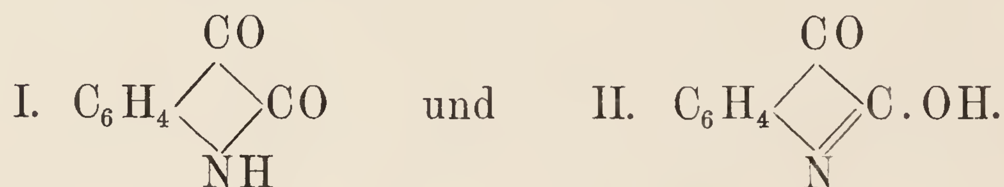
Im Jahre 1882 fanden Baeyer und Oekonomides, daß das Isatin, welches als Oxydationsprodukt des Indigos gewonnen war, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat liefert, in dem die Acetylgruppe an den Stickstoff gebunden ist. Das Verhalten des Acetylisatins machte es unzweifelhaft, daß es die Formel



besitzt. Nun lieferte aber das Silbersalz des Isatins mit Jodäthyl einen Äthyläther, dem ebenso unzweifelhaft die Formel



zukommt. Das Acetylisatin und das Äthylisatin leiten sich also von zwei verschieden konstituierten Isatinen ab:



Nach den Erfahrungen auf dem strukturchemischen Gebiete sollten diese zwei Formeln zwei chemischen Individuen entsprechen. Das tun sie aber nicht, sondern die Derivate gehen wieder in dasselbe Isatin über, wenn die Acetyl- bzw. Äthylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Das dem Acetylisatin entsprechende Äthylisatin, mit der Äthylgruppe an Stickstoff gebunden, wurde auch von Baeyer dargestellt und zeigte sich von der isomeren, direkt aus Isatin erhaltenen Verbindung als durchaus verschieden. Es war somit erwiesen, daß ein und derselbe Körper (das Isatin) nach zwei untereinander verschiedenen, aber isomeren Formen (Baeyer nennt sie Lactam- und Lactimformen) Derivate zu bilden vermag, daß ein Körper somit strukturell eine Doppelnatur besitzen kann.

Auf Grund seiner Untersuchungen kam Baeyer zu der Überzeugung, daß dem Isatin selbst die Lactimformel (II) zukomme, daß es sich aber bei gewissen Reaktionen in die isomere Lactamform (I.) umwandle und von dieser Derivate bilde. Diese im freien Zustande nicht beständige Form nannte Baeyer die „Pseudoform“. Nach Baeyers Ansicht ist die Unbeständigkeit der

Pseudoformen „auf die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms zurückzuführen, da eine Ersetzung desselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft“.

Ähnliche Beobachtungen wurden in den folgenden Jahren bei mehreren anderen Verbindungen gemacht, z. B. bei γ-Oxychinaldin (Knorr und Antrick) sowie bei Carbostyril (Friedländer und Weinberg). Auch in diesen Fällen nahm man an, daß die aus ihren Derivaten freigemachten Pseudoformen sich sofort in die normalen Formen umlagern.

Conrad Laar[1]), der erste, der (1885) dem vorliegenden Problem eine eingehendere Behandlung widmete, machte eine andere Ansicht geltend. „Das Prinzip der wechselnden Bindung“, sagt er, „verdient, wie mir scheint, als Grundlage zur Erklärung vieler bisher auffälliger Erscheinungen eine größere Beachtung, als ihm bisher zuteil wurde.“ Während Baeyer angenommen hatte, daß z. B. dem Isatin nur eine der beiden in Betracht kommenden Formeln zukommen könne, stellte Laar, in Anlehnung an die Idee Kekulés bezüglich des Benzols, die Hypothese auf, daß für eine und dieselbe Verbindung mehrere Strukturformeln gelten können oder, wie er sagt, „daß die verschiedenen Bildungs- und Umsetzungsformeln, welche man für zahlreiche Verbindungen annehmen muß, in manchen Fällen wohl auch als Konstitutionsformeln die gleiche Berechtigung besitzen,“ indem ein Wasserstoffatom fortwährend seinen Platz wechselt, womit bei den anderen Atomen ein Bindungswechsel verknüpft ist. Die gegenseitige Beziehung derartiger gleichberechtigter Formeln, durch welche, im Sinne dieser Hypothese, nicht isomere, sondern identische Körper dargestellt werden, bezeichnete Laar als „Tautomerie“ (ταὐτό, dasselbe und μέρος).

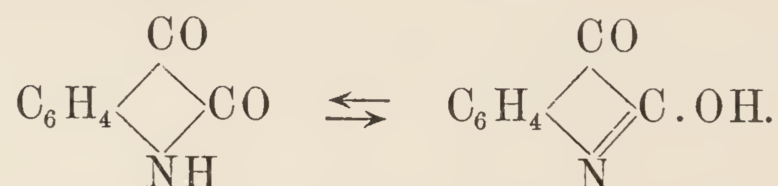
Bei den Tautomerieerscheinungen handelt es sich nach Laar wesentlich nur um den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. Da nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie gerade das Wasserstoffatom bei den intramolekularen Bewegungen die relativ größte mittlere Geschwindigkeit hat, so muß es sich im allgemeinen auch am lebhaftesten bewegen können. Man kann sich den Vorgang der tautomeren Umlagerungen derart denken, „daß in erster Phase das leichtbewegliche Wasserstoffatom nach einer bestehenden Lücke (intramolekulare Vakuole) hingerückt werde, daß hierdurch an dem verlassenen Platze eine neue Lücke auftrete,

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 648; **19**, 730.

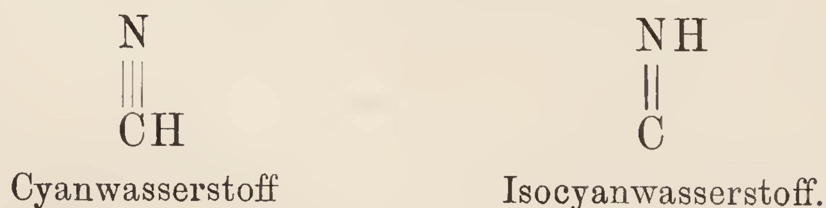
wodurch dann das Atom die Tendenz erhält, in zweiter Phase seine Bahn in umgekehrter Richtung wieder zurückzulegen. Zu eigentlichen Schwingungen wird es vielleicht allerdings nur bei den Gasmolekülen kommen, während in anderen Aggregatzuständen infolge unausgesetzten Zusammentreffens mit anderen Molekülen eine ziemlich unregelmäßige Hin- und Herverschiebung resultieren wird".

Die normalen und Pseudoformen, nach Baeyer, stellen also die zwei Grenzzustände des Wasserstoffbindungswechsels oder der Tautomerieerscheinung dar:

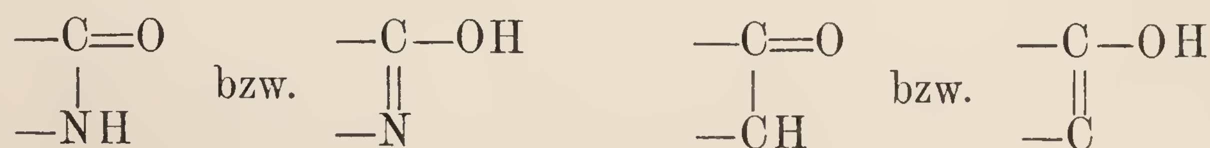


Der betreffenden Verbindung, im angeführten Falle dem Isatin, kann man also jede der beiden Formeln zuschreiben.

Laar hat alle damals bekannten Erscheinungen, die als auf Tautomerie beruhend aufgefaßt werden konnten, gesammelt und systematisch geordnet. Sie lassen sich nach ihm auf zwei Typen zurückführen, die er, je nach der Anzahl der an dem Bindungswechsel beteiligten mehrwertigen Atome, Dyaden und Triaden nennt. Zu der ersten Gruppe zählt er z. B. Cyanwasserstoff, von dem folgende zwei Formeln in Betracht kommen:



Die meisten der tautomeren Verbindungen gehören dem Triadentypus an, und besonders häufig zeigen die Verbindungen mit den Atomgruppierungen



die Erscheinung der Tautomerie.

Das Wort Tautomerie für die Erscheinung, daß ein und derselbe Körper nach zwei Richtungen reagiert, als wäre er nach zwei verschiedenen Strukturformeln zusammengesetzt, bürgerte sich allmählich ein; die Auffassung Laars von einem dauernden Schwingungszustand wurde aber von den meisten Chemikern nicht geteilt. Die Mehrzahl derselben deuteten die hierher gehörigen Beobachtungen nach der Art der Baeyerschen Erklärung, nämlich

daß den bekannten Erscheinungsformen solcher Verbindungen wohl eine bestimmte Atomgruppierung entspricht, welche aber bei gewissen Reaktionen durch einen von dem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms begleiteten Bindungswechsel in eine isomere labile Atomgruppierung (Pseudoform) übergeht. Für die in diesem Sinne aufgefaßte Erscheinung schlug Jacobson (1887) die Bezeichnung „Desmotropie“ (δεσμος, Band, τρεπειν, verändern) vor. Später kam auch das Wort Pseudomerie in Gebrauch.

Hantzsch und Herrmann haben (1887) in Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über Succinylobernsteinsäureester vorgeschlagen, die beiden Bezeichnungen Tautomerie und Desmotropie nebeneinander zu benutzen, jene, um überhaupt die Eigenschaft des verschiedenen Verhaltens gewisser Verbindungen bei typischen Reaktionen zu bezeichnen, diese nur dann, wenn unter Änderung der äußeren Bedingungen die zweite Form entsteht und existenzfähig wird. Die Desmotropie wäre also eine spezielle Form der Isomerie mit dem charakteristischen Merkmal, daß unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Der andere desmotrope Zustand kann aber unter anderen äußeren Bedingungen existenzfähig sein. Diese Veränderung in der Erscheinungsform gibt sich durch veränderte physikalische Merkmale kund.

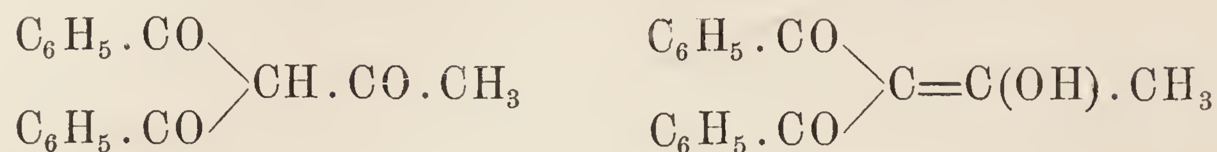
Während der darauf folgenden Jahre waren die Tautomerie- oder vielmehr die Desmotropieerscheinungen der Gegenstand zahlreicher neuer Beobachtungen, vor allem von W. Wislicenus, v. Pechmann, Nef, Brühl, Claisen, Hantzsch, Knorr u. a., wodurch die Art der Erscheinungen klargelegt und auch neue Formen derselben entdeckt wurden. So zeigten z. B. einige Nitroverbindungen die Eigenschaft, in desmotropen Formen auftreten zu können:



$$C_6H_5.CH_2.NO_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH{=}N(O).OH.$$

Von besonderer Bedeutung waren W. Wislicenus' Untersuchungen über Formylessigester und diejenigen Claisens besonders über Benzoyl- und Dibenzoylaceton (1896). Es gelang ihnen nachzuweisen, daß es Verbindungen gibt, welche in festem und gelöstem Zustande sowohl in der Form $-C(OH){=}C.CO-$ als in der Form $-CO.\overset{|}{C}H.CO-$ zu bestehen vermögen. Von der Natur der angelagerten Reste, von der Temperatur, bei den gelösten Substanzen auch von der Art des Lösungsmittels, hängt

es ab, welche von den beiden die beständigere ist. So sind z. B. die beiden Formen (α- und β-) des Dibenzoylacetons



relativ beständig. Die β-Verbindung erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung und scheint unbegrenzt lange haltbar zu sein. Die α-Verbindung dagegen geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 80 bis 90° rasch in die β-Verbindung über; bei noch höherer Temperatur findet aber die umgekehrte Umwandlung statt. Unterhalb 90° ist die β-Modifikation, oberhalb 110° die α-Modifikation die beständigere.

Die beiden Formen des Phenylformylessigesters (β- und α-)

$$CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5 \quad \text{und} \quad CH(OH){=}C(C_6H_5).COOC_2H_5$$

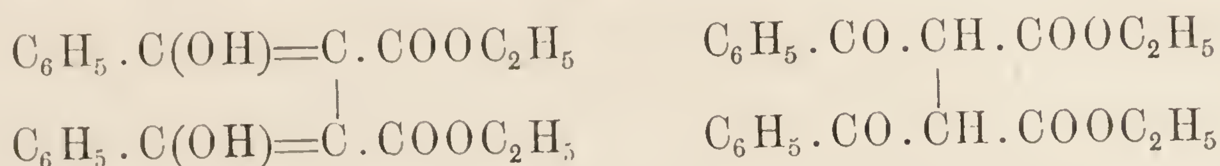
erwiesen sich, bei gewöhnlicher Temperatur und geschützt vor störenden Einflüssen, fast beliebig lange haltbar. Es genügt aber z. B. ein Kriställchen der β-Form, um den α-Ester zum Kristallisieren, das heißt zur Umwandlung in die β-Form, zu veranlassen. Höhere Temperatur begünstigt dagegen die Bildung der α-Form. Bei 70° erfolgt die Umwandlung rasch. Lösungen veranlassen gleichfalls Umlagerungen, und die Art des Lösungsmittels ist hier von entscheidendem Einfluß.

Brühl, der diese und andere derartige Verbindungen spektrochemisch untersuchte und ihre optische Verschiedenheit zeigte, führte die Bezeichnung Enolform für die Hydroxyl enthaltende, und Ketoform (bzw. Aldoform) für die andere Modifikation ein, eine Bezeichnungsweise, welche allgemein angenommen wurde. Um die beiden Formen chemisch voneinander zu unterscheiden, diente Eisenchlorid, welches nur mit den Enolformen eine Rotfärbung gibt. Auf Grund dieser Reaktion konnte eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Menge des Enols ausgebildet werden.

Durch diese Ergebnisse verlor die Laarsche Erklärung der Tautomerie sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn auch das Wort im Sinne der Desmotropie oder der eigentümlichen Isomerie, die hier zum Vorschein kommt, noch beibehalten wurde. Andererseits zeigte sich auch die Ansicht von Nef irrig, der in allen diesen Verbindungen die ungesättigte Enolstruktur angenommen hatte.

Besondere Beachtung verdienen auch Knorrs Untersuchungen „Über die Tautomerie“ (1896 u. ff.), welche sich auf den Dibenzoyl-

und Diacetyl-bernsteinsäureester, auf Acetylangelicalakton u. a. beziehen. Es gelang auch ihm, die Enol- und Ketoformen der betreffenden Verbindungen zu isolieren und ihre Stabilität und Umwandlungen ineinander näher zu untersuchen, z. B. bei den erstgenannten Verbindungen die Formen:



Die Resultate waren im großen und ganzen den von Wislicenus und Claisen erhaltenen ähnlich. Während die eine Modifikation bei niederer Temperatur oft vollkommen beständig ist, gibt es bei höherer Temperatur einen Punkt (die Stabilitätsgrenze), wo sie aufhört beständig zu sein und sich ganz oder zum Teil in das Desmotrope umlagert. Die Stabilitätsgrenze kann mit dem Schmelzpunkt zusammenfallen, aber sie kann auch höher liegen. In den Schmelzflüssen und in den Lösungen befinden sich die beiden Modifikationen in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtszustand. Ein solches homogenes Gemisch von zwei desmotropen Verbindungen, die sich wechselseitig ineinander umlagern, nannte Knorr ein allelotropes Gemisch (αλληλων = wechselseitig) und hier kann eine Tautomerie nach der Art der Laarschen Erklärung gedacht werden. Mit der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der einen Form, bis in dem Gemische diese so überwiegt, daß die andere gar nicht mehr nachweisbar ist (Pseudoform Baeyers). Dann liegt ein Grenzfall der Alletropie vor.

Wie Knorr hervorhebt, muß man vor allem zwischen den festen tautomeren Substanzen einerseits und den flüssigen und gelösten andererseits unterscheiden. Diese sind im allgemeinen als allelotrope Gemische der desmotropen Isomeren anzusehen. Bezüglich der Mengenverhältnisse derselben im Gleichgewichtszustand lassen sich zahlreiche Abstufungen feststellen. In besonderen Fällen kann sogar die Menge des einen Isomeren so sehr zurücktreten, daß es praktisch vernachlässigt werden kann (der eine Grenzfall der Tautomerie). Andererseits läßt sich der Fall denken, daß die Isomeren in allelotropen Gemischen gleiche und sehr große Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen. Dann würde ein Zustand vorhanden sein, der sich mit dem Bilde decken würde, das Laar seiner Oszillationshypothese gegeben hat (der andere Grenzfall der Tautomerie). Den festen tautomeren

Substanzen muß man dagegen mit Baeyer, entgegen der Ansicht Laars, stets eine bestimmte Struktur zuerkennen.

Es ist erstaunlich und zugleich geschichtlich interessant, wie einige beinahe ein Vierteljahrhundert früher von Butlerow[1]) geschriebene Ausführungen die Verhältnisse widerspiegeln, die sich beim experimentellen Studium der Tautomerieerscheinungen ergeben haben. Diese Ausführungen, die gelegentlich Butlerows Untersuchungen über den tertiären Butylalkohol und das Isobutylen gemacht wurden, waren unbeachtet geblieben. Er äußerte (1877): „Es ist nicht unmöglich, daß ein solcher auf fortdauernden isomeren Umlagerungen beruhender Gleichgewichtszustand stattfinden kann, ohne daß ein vermittelndes Reagenz (wie es die Schwefelsäure für einen tertiären Alkohol ist) notwendig wäre. In diesem letzteren Falle wird die Substanz in jedem Augenblick verschiedene Isomere enthalten. — — Die meisten flüssigen oder gasförmigen Substanzen befinden sich dann im Zustande des chemischen Gleichgewichts, wenn die Anzahl der Moleküle einer Art außerordentlich groß, die der Moleküle einer oder mehrerer anderen isomeren Arten aber unendlich klein ist; dann können wir mit vollem Vertrauen die chemische Struktur der Substanz diskutieren. Wahrscheinlich gibt es aber auch Fälle, in denen die Menge des einen der Isomeren nicht minimal ist und die Moleküle beider Isomeren sich in fortdauernder »Konkurrenz« befinden. In diesen Fällen wäre jede Untersuchung über eine bestimmte' chemische Struktur der Substanz müßig, da immer die Moleküle von zwei oder mehr Isomeren vorhanden wären. Es ist klar, daß die chemischen Metamorphosen eines solchen Körpers sich bald im Sinne der einen, bald im Sinne der anderen chemischen Gruppierung vollziehen müssen, je nach der Natur des Reagenzes und je nach den Versuchsbedingungen.“

Nach Knorr wäre die Hauptaufgabe bei den ferneren Arbeiten auf dem Tautomeriegebiete, bei den festen tautomeren Substanzen die Struktur der isolierbaren Formen zu ermitteln und die noch unbekannten desmotropen Formen aufzusuchen und bei den flüssigen und gelösten Substanzen die Mengenverhältnisse der desmotropen Gemengteile im Gleichgewicht unter verschiedenen äußeren Bedingungen zu bestimmen.

In dieser Richtung sind in der Tat die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete gegangen. Zahlreiche neue

---

[1]) Ann. d. Chem. **189**, 76.

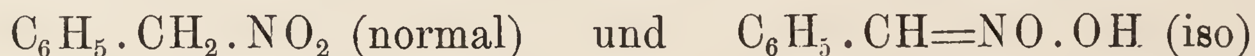
Desmotropiefälle sind nachgewiesen worden und das Mengenverhältnis der verschiedenen Modifikationen in allelotropen Gemischen und ihre Abhängigkeit sowohl von den Konstitutionsverhältnissen als vom Lösungsmittel und anderen äußeren Umständen festgestellt worden. Speziell sind zahlreiche Arbeiten über die Keto-Enoltautomerie ausgeführt worden. Von Wichtigkeit ist die Ausbildung quantitativer Methoden für die Analyse allelotroper Gemische gewesen. Außer den schon erwähnten kolorimetrischen Methoden (Wislicenus, Knorr) ist das Vermögen der ungesättigten Enolverbindung, Brom zu addieren, zu diesem Zweck verwertet worden (K. H. Meyer). Unter den physikalischen Methoden, welche sich als anwendbar gezeigt haben, sind die refraktometrische Methode (Brühl, Auwers) und die Absorptionsmethode (Hantzsch) zu erwähnen. Dadurch, daß Knorr allelotrope Gemische sehr niedrigen Temperaturen aussetzte, ist es ihm gelungen, die Enol- und Ketoformen voneinander zu trennen. So z. B. bei dem Acetessigester, dessen Desmotropie- und Tautomerieverhältnisse nun endgültig klargelegt sind. Es hat sich nämlich ergeben, daß dieser Ester ein allelotropes Gemisch von den Enol- und Ketoformen ist. Unter gewöhnlichen Umständen liegt der Gleichgewichtszustand bei 2 Proz. Enol und 98 Proz. Keton. In verschiedenen Lösungsmitteln treten ganz andere Gleichgewichtsverhältnisse vor. In einigen Fällen ist die Enolform quantitativ ganz überwiegend.

Wie aus dem Obenerwähnten hervorgeht, bezogen sich die für eine richtige Auffassung der Tautomerieerscheinungen grundlegenden Untersuchungen vorzugsweise auf die Keto-Enoltautomerie. Aber auch ein anderer Fall der hierher gehörigen Erscheinungen muß beachtet werden, weil aus dem Studium derselben die neuen Begriffe Pseudosäure und Pseudobasis hervorgegangen sind (Hantzsch).

Wir haben schon erwähnt, daß Tautomerie auch bei einigen Nitroverbindungen wahrgenommen worden ist (S. 427). Die interessante Körpergruppe der Nitroäthane wurde von V. Meyer (1872) entdeckt. Er beobachtete ihre saure Natur, welche sich in ihrem Vermögen, mit Metallen Salze zu bilden, manifestierte. In Übereinstimmung mit der hergebrachten Auffassung über die Metallverbindungen des Acetessigesters nahm er an, daß auch hier das Metall an Kohlenstoff gebunden sei, z. B. Natriumnitroäthan, $CH_3.CHNa.NO_2$. Michael (1888), dessen Ansichten Nef sich auf Grund eigener eingehender Untersuchungen anschloß,

fand es kaum annehmbar, daß das Metall in Verbindung mit Kohlenstoff treten würde, da die Möglichkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, vorhanden war, und stellte deshalb für diese Metallverbindungen die Formel R.CH:NO.OMe auf. Alexejeff hatte schon früher (1886) die Formel $CH_3.C(OH):N.OH$ für das Nitroäthan aufgestellt. Nef sprach die Meinung aus, daß durch seine Versuche „die Hypothese, daß es organische Substanzen saurer Natur gibt, welche in ihren Salzen das Metall direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten, vollkommen beseitigt wäre". Diese Auffassung gewann jedoch anfangs nur wenig Anerkennung.

Inzwischen hatte Hantzsch[1]) (1896) und zur selben Zeit auch Holleman und Konowaloff gefunden, daß die Phenylnitroäthane in zwei verschiedenen Formen erhalten werden können, einer labilen festen Modifikation und einer stabilen flüssigen Form, und es schien ihm Desmotropie im Sinne der Formeln



$C_6H_5.CH_2.NO_2$ (normal) und $C_6H_5.CH{=}NO.OH$ (iso)

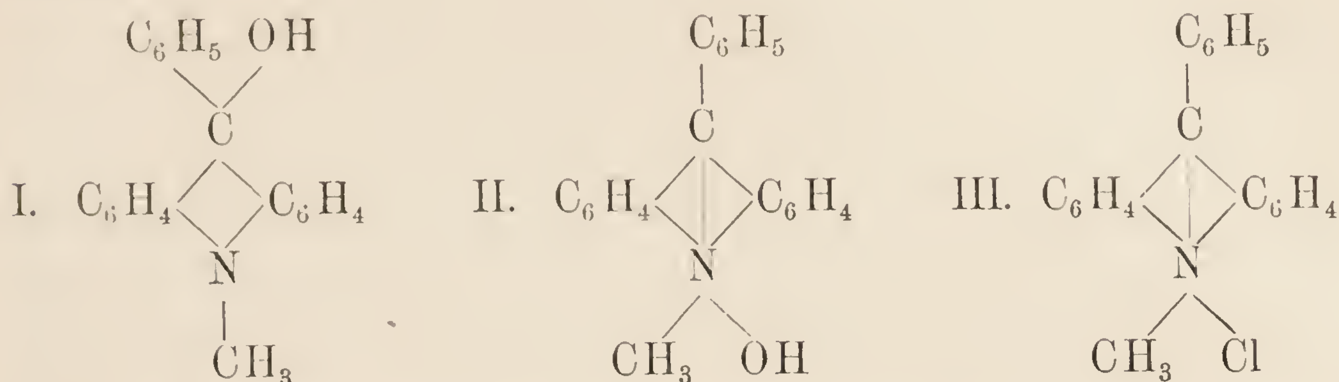
wahrscheinlich. Die eine Verbindung (Iso-) löste sich leicht in Sodalösung, die andere nur langsam. Aus der Lösung schied sich bei Zusatz von Säure die labile feste Form ab. Bei dem Auflösungsprozeß in Soda war somit die stabile flüssige Form des Phenylnitromethans in ein Salz der labilen, festen Form übergegangen.

Hieraus zog Hantzsch den Schluß, daß auch die Salze der rein aliphatischen Nitrokörper in der von Michael angenommenen Weise konstruiert sind, und es gelang ihm, mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens nachzuweisen, daß auch hier die Salzbildung mit Änderung der Konstitution verbunden ist, daß also die gewöhnlichen Nitroäthane in freiem Zustande die normale Nitrostruktur besitzen. Die normalen Nitrokörper sind nicht dissoziiert, die Isoverbindungen besitzen dagegen in wässerigen Lösungen freie Wasserstoffionen und deshalb läßt sich der Übergang der einen in die andere Form durch Bestimmung des Leitvermögens der Lösung folgern. Das Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$, ist also keine wahre Säure, sondern lagert sich bei der Salzbildung zuerst in die isomere Form, $CH_3.CH{=}NO.OH$, um, welche saure Natur besitzt. Solche Verbindungen, die nur scheinbare Säuren sind und die nur unter Änderung ihrer Konstitution (Tautomerisierung) Salze bilden, hat Hantzsch Pseudosäuren genannt.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 29, 699, 251.

Ähnliche Verhältnisse hat Hantzsch auch bei einigen Basen gefunden (1899). Eine solche ist z. B. das Phenylmethylacridol (I), welches mit Säuren Salze (III) der echten Ammoniumbase (II) liefert:



Die Beziehungen der Verbindungen zueinander, die intermediäre Bildung der Ammoniumbasen bei Einwirkung von Basen auf die Salze, sind auch hier vermittelst des elektrischen Leitvermögens bestimmt worden. Basen der angeführten Art, die also erst durch Umlagerung wahre Basen liefern, hat Hantzsch Pseudobasen genannt[1]). Die hier waltende Isomerie ist als Ionisationsisomerie bezeichnet worden.

Als Pseudosäuren und Pseudobasen erscheinen der Salzbildung fähige Substanzen auch in verschiedenen anderen Körpergruppen als den angeführten. Z. B. sind die aus Farbstoffsalzen der Diphenylmethan- und Triphenylmethanreihe freigemachten Basen als Pseudobasen anzusehen.

Die Theorie der Pseudosäuren und Pseudobasen ist als eine wichtige Erweiterung der Ansichten über Tautomerie zu betrachten. Sie hat sich in vielen Fällen bewährt, wenn auch bei einzelnen Anwendungen derselben berechtigte Einwände gemacht worden sind. Auf die diesbezüglichen Kontroverse kann hier nicht eingegangen werden.

Schon lange bevor die reziproken Umlagerungen, welche den Tautomerieerscheinungen eigen sind, bekannt waren, hatte man andere Strukturveränderungen oder intramolekulare Umlagerungen beobachtet, welche so verlaufen, daß eine weniger beständige Atomgruppierung in eine stabilere übergeht. Die Entwickelung der Kenntnisse von diesen Erscheinungen hier auseinanderzusetzen, erscheint weder tunlich noch zweckmäßig, um so weniger, da das Studium derselben nicht das Bild eines planmäßigen Fortschreitens darbietet. Auch hat es zu keinen allgemeineren theoretischen Schlußfolgerungen geführt. In einer

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 3109.

Geschichte der organischen Chemie dürfen jedoch die wichtigsten und typischsten Fälle der hierher gehörigen Erscheinungen nicht ganz fehlen [1]).

Die zuerst wahrgenommene Umlagerungsreaktion war die des isocyansauren Ammoniums in Harnstoff (Wöhlers Harnstoffsynthese, 1828): $CO:N.NH_4 \longrightarrow CO(NH_2)_2$, welche beim Erwärmen in Wasserlösung stattfindet. Die Reaktion stand lange in ihrer Art vereinzelt. Im Jahre 1862 erhielt Wurtz in analoger Weise aus den Salzen der Cyansäure mit Mono- und Dialkylaminen die entsprechenden Mono- und Dialkylharnstoffe, und durch noch viel spätere Untersuchungen (Thiele, 1892) wurde nachgewiesen, daß cyansaures Hydrazin einer ähnlichen Umwandlung in Semicarbazid unterworfen ist:



$$CO:N.NH_3.NH_2 \longrightarrow NH_2.CO.NH.NH_2.$$

Unter den vielen übrigen im Laufe der Jahre beobachteten Umlagerungen bei Cyanverbindungen ist die durch hohe Temperatur bedingte direkte Umwandlung der Isocyanide (Carbylamine) in Nitrile (Nef, 1894) zu erwähnen:

Eine Umwandlungsreaktion, welche seinerzeit recht große Aufmerksamkeit erregte, war das von Hofmann und Martius (1871) entdeckte Verhalten der chlorwasserstoffsauren Salze der sekundären und tertiären aromatischen Amine beim Erhitzen auf 200 bis 350°. Sie lagern sich hierbei in homologe Aniline um, indem die Alkylgruppen vom Stickstoff zum Benzolkern wandern, um hier in o- und p-Stellung einzutreten. Das Methylanilin läßt sich somit in Toluidin (und dieses weiter in Xylidin und Cumidin) überführen:



$$C_6H_5.NH.CH_3 \longrightarrow CH_3.C_6H_4.NH_2.$$

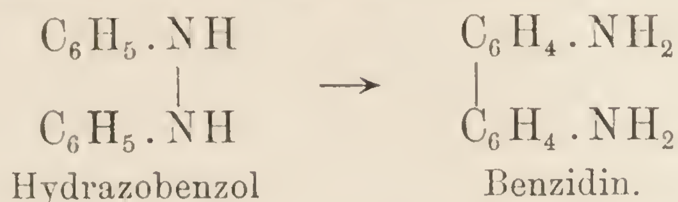
Es wäre denkbar, daß bei dieser Reaktion zunächst Alkylchlorid abgespalten wird, das dann auf die Base kernsubstituierend einwirkt.

Als eine Reaktion ähnlicher Art kann die Benzidinumlagerung angesehen werden. Zinin erhielt (1845) bei Reduktion des Azobenzols mit Schwefelammonium eine Base, die er Benzidin nannte. Hofmann zeigte (1863), daß dasselbe nicht, wie man angenommen hatte, ein direktes Reduktionsprodukt des Azobenzols ist, sondern daß zuerst Hydrazobenzol entsteht, welches durch

---

[1]) Siehe unter anderen Henrich, Theorien der organischen Chemie. Braunschweig 1912. S. 289 ff.

Einwirkung von Mineralsäuren in das isomere Benzidin übergeht, dessen Konstitution von Fittig klargestellt wurde:



$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}$$

Hydrazobenzol — Benzidin.

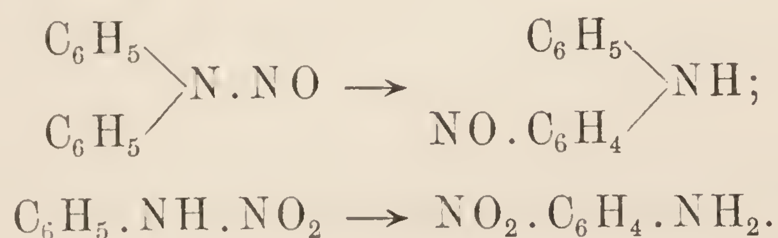
Die Stickstoffbindung geht also in eine Kohlenstoffbindung zwischen den zwei Benzolkernen über, indem zugleich aus diesem zwei Wasserstoffatome zu den Stickstoffatomen wandern. Diese Umlagerung erwies sich als eine allgemeine Reaktion, und die Benzolkerne treten hierbei immer in p-Stellung in Verbindung miteinander. Ist die p-Stellung in dem einen Benzolkern besetzt, so findet, wie Jacobson zuerst (1892) beobachtete, eine „halbe Benzidinumlagerung" statt, z. B.:



$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OC_2H_5 \longrightarrow NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.OC_2H_5.$$

Sie wurde als Semidinumlagerung bezeichnet. Diese Reaktionen können so erklärt werden, daß die Gegenwart einer Säure die Bildung der stark basischen NH_2-Gruppen aus der indifferenten $-NH.NH$-Gruppe begünstigt.

Zu dieser Gruppe von Umlagerungen gehört auch die von O. Fischer und Hepp entdeckte Nitrosaminumlagerung (1886), bei der aromatische Nitrosamine in p-Nitrosoaniline übergehen (nur Chlorwasserstoff, nicht Bromwasserstoff bewirkt diese Reaktion), sowie die von Bamberger (1897) beobachtete Bildung der Nitraniline aus Nitraminen.



$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>N.NO \longrightarrow \begin{array}{r} C_6H_5 \\ NO.C_6H_4 \end{array}\!\!>NH;$$

$$C_6H_5.NH.NO_2 \longrightarrow NO_2.C_6H_4.NH_2.$$

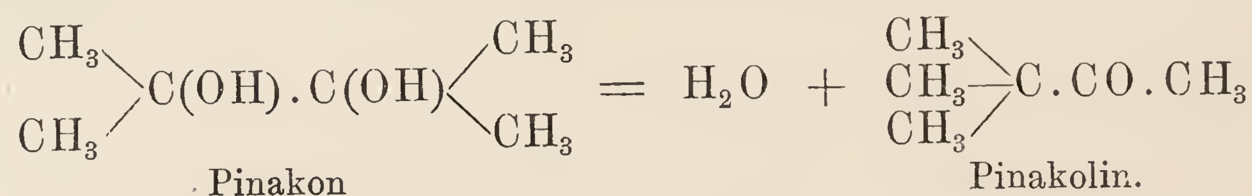
Weiter sind noch hier die Umlagerung der Phenylhydroxylamine in p-Amidophenole (Gattermann, 1893) und die präparativ wichtige Umwandlung der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazoverbindungen zu erwähnen:



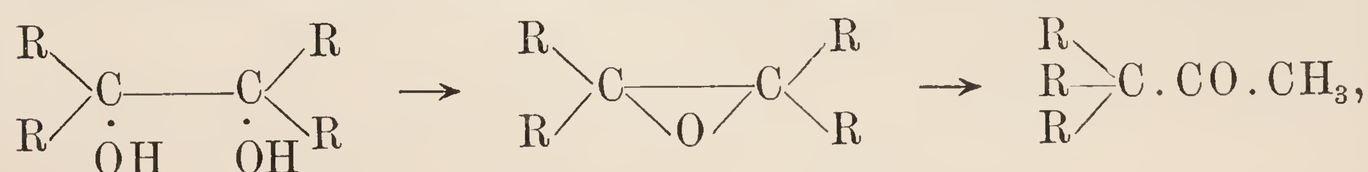
$$C_6H_5.NH.N{=}N.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2.$$

Auch in den Pyrrolgruppen sind Umlagerungen dieser Art, nämlich Wanderungen einer Atomgruppe von dem Stickstoffatom an ein Kohlenstoffatom in der zyklischen Verkettung, beobachtet worden (Ciamician, 1885 ff.).

Zu den schon längst bekannten Umlagerungsreaktionen gehört die sogenannte Pinakolinumlagerung. Fittig hatte bei Einwirkung von Natrium auf Aceton eine Verbindung erhalten, die er als mit dem Aceton gleich zusammengesetzt ansah (Paraceton). Städeler ermittelte ihre richtige empirische Zusammensetzung und gab ihr den Namen Pinakon. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Fittig (1860) aus diesem eine um die Elemente eines Moleküls Wasser ärmere Verbindung, die er Pinakolin nannte. Butlerow stellte diese Verbindung synthetisch aus Trimethylacetylchlorid, $(CH_3)_3C.COCl$, dar. Sie erwies sich als Methyltertiärbutylketon. Andererseits war aber das Pinakon als Tetramethyläthylenglykol anzusehen.



Indem Wasser austritt, wandert also eine Methylgruppe von dem einen Kohlenstoffatom zu dem anderen. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Pinakolinbildung bei ditertiären Glykolen, welche die Hydroxylgruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, allgemein ist. Es haben sich auch gewisse Gesetzmäßigkeiten bei der Wanderung der verschiedenen Gruppen ergeben (Acree, Montagne). Man hat angenommen, daß bei der Umwandlung zunächst unter Wasserabspaltung äthylenoxydartige Verbindungen gebildet werden, die sich dann umlagern:

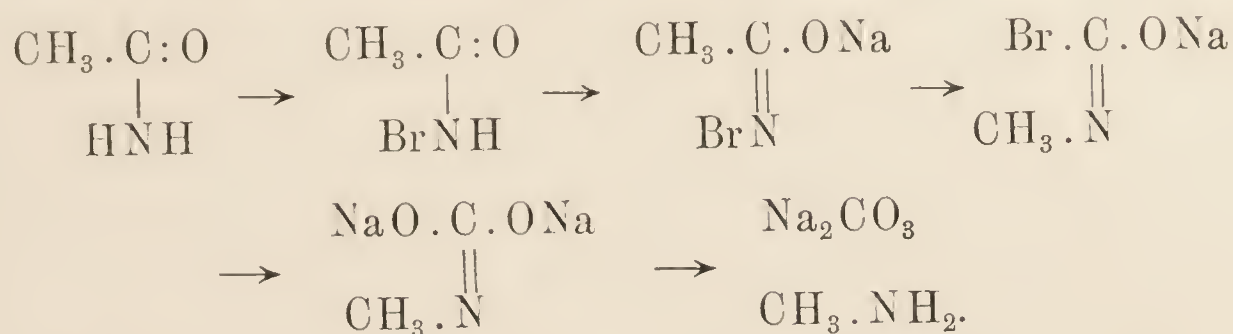


da äthylenoxydartig gebundener Sauerstoff überhaupt Neigung zeigt, in Keton bzw. Aldehydsauerstoff überzugehen.

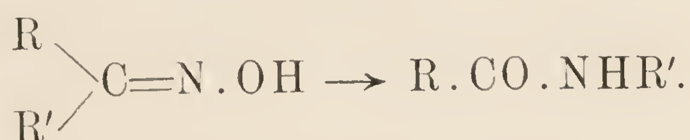
Auf einer ähnlichen Umlagerung beruht der schon lange bekannte Übergang des Benzils, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, in Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).COOH$, bei Einwirkung von Alkali.

Die von A. W. Hofmann (1882) entdeckte wichtige Bildungsweise der primären Amine aus Amiden bei Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung: $R.CO.NH_2 \longrightarrow R.NH_2$, ist auch mit einer inneren Umlagerung verbunden. Die Reaktion ist durch spätere Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp, Stieglitz, Gräbe, Hantzsch u. a. auf ihren Verlauf hin untersucht und aufgeklärt worden. Es bildet sich zunächst ein Bromamid,

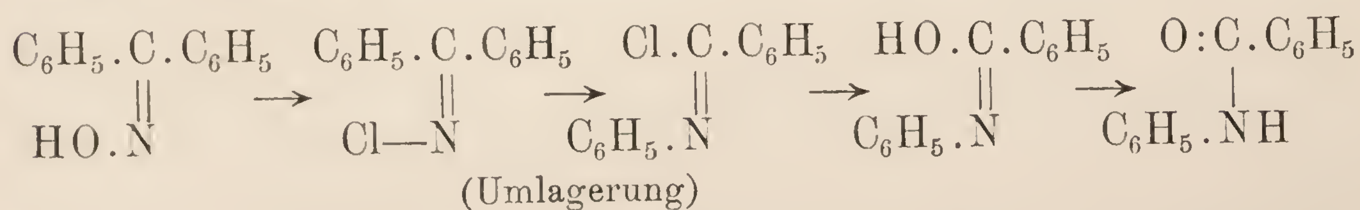
welches die übliche Amidformel besitzt, von Alkali aber in das Salz des Isoamids (siehe Pseudosäuren, S. 432), R.C(ONa):NBr, übergeführt wird (Hantzsch, 1902). Im letzteren findet nun Platzwechsel zwischen dem an Stickstoff gebundenen Brom und dem an Kohlenstoff gebundenen Alkyl statt, wonach eine Spaltung in Bromkalium, Kohlensäure und Amin eintritt:



Mit dieser Reaktion analog ist die sogenannte Beckmannsche Umlagerung, nämlich die Umwandlung der Ketoxime bei Einwirkung von Säuren, Säurechloriden, Phosphorpentachlorid usw. in Amide:



Dieselbe wurde von Beckmann (1886) entdeckt und hat in hohem Grade das Interesse der Chemiker auf sich gezogen (Stieglitz, Schröter Henrich u. a.), zum Teil, weil sie bei der Konstitutionsbestimmung stereoisomerer Verbindungen eine Rolle spielt. Auch hier findet ein ähnlicher Platzwechsel zwischen den an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Substituenten statt, wie in vorgenanntem Falle. Wenn man die Umwandlung des Benzophenons in Benzanilid durch Phosphorpentachlorid als Beispiel wählt, durchläuft die Reaktion folgende Phasen:



Bei den Hofmannschen und Beckmannschen Umlagerungen, denen sich die von Curtius beobachtete Umwandlung der Azide in Isocyanate anschließt, nimmt Schröter als Zwischenprodukte Verbindungen mit einatomig gebundenem Stickstoff an.

In dem Vorhergehenden sind nur die wichtigsten und typischsten Fälle der inneren Umlagerung berücksichtigt worden. Zahlreiche andere wurden während der zwei letzten Jahrzehnte beobachtet. Diese Reaktionen sind überhaupt nicht umkehrbar

und unterscheiden sich dadurch von den desmotropischen Übergängen einer Verbindung in eine andere. In einigen Fällen ist es gelungen, verschiedene Zwischenstufen bei Umlagerungen nachzuweisen, in anderen erscheint die Reaktion als eine sprungweise Vertauschung von Atomgruppen. Vom strukturchemischen Gesichtspunkte aus ist der Mechanismus bei solchem Platzwechsel schwer befriedigend zu erklären, wo man keine direkte Dissoziationen von Atomen oder Atomgruppen annehmen kann (Nef). Versuche, diese Umlagerungsreaktionen als das Resultat von intramolekularen Atombewegungen darzustellen, sind auch, besonders von Lapworth und Erlenmeyer jun., gemacht worden, vorläufig stehen sie aber ohne festeren Grund da. Baeyers Worte: „Die Atome oder Radikale gleiten von der einen Seite des Moleküls zu der anderen“, sind nach der struktur- und stereochemischen Anschauungsweise nicht recht zu erfassen.

M. Tiffenau hat (1907) eine systematische Zusammenstellung dieser intramolekularen Reaktionen gegeben und sie auf gewisse allgemeine Umlagerungserscheinungen zurückgeführt[1]). Nach seiner Auffassung setzt sich jede Umlagerung aus zwei Phasen zusammen. Zunächst bildet sich durch die umlagernden Agenzien eine Phase der Desorganisation mit strukturell nicht existenzfähigen Zwischenprodukten. Dann ordnen sich in der zweiten Phase der Reorganisation die Atome durch teilweise Umlagerung zu beständigen Verbindungen.

„Für unsere strukturchemischen Anschauungen“, äußert Henrich, „sind die molekularen Umlagerungen noch vielfach ein Schmerzenskind, denn oft genug müssen wir, statt der stetigen und verfolgbaren, sprungweise Änderungen annehmen, für die es schwer und oft unmöglich ist, begründete strukturchemische Erklärungen zu geben.“

---

[1]) Revue générale des Sciences pures et appliquées 1907, S. 583.

XX.

Die Entwickelung der Stereochemie seit 1887. Spaltungen inaktiver Körper. Asymmetrische Synthese. Isomerie bei Trithiomethylenverbindungen. Stereochemie des Stickstoffs. Andere Elementaratome als Zentra der Asymmetrie. Optische Aktivität als Folge allgemeiner molekularer Asymmetrie. Waldensche Umkehrung. Racemie. Guyes Asymmetrieprodukt. Anwendung der stereochemischen Betrachtungsweise auf Vorgänge verschiedener Art.

„Es gibt zurzeit in der modernen organischen Chemie keine zweite so breit angelegte, so problemreiche und so erfolgreiche Theorie als die stereochemische.“ Walden (1900).

Wir sind in einem früheren Kapitel der Entwickelung der Stereochemie bis Ende der achtziger Jahre gefolgt. Durch die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete wurde die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom immer stärker befestigt. So konnte Guye bei 43 Derivaten des aktiven Amylalkohols die Zirkularpolarisation nachweisen, während bei den Abkömmlingen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthielten, auch keine Aktivität nachweisbar war. Die Spaltungsversuche an den Körpern, die als racemisch angesehen werden müßten, verliefen in ast allen Fällen günstig, wenn nur die richtigen Mittel aufgefunden wurden. Von großem Interesse war die von Ladenburg (1886) durchgeführte Spaltung des synthetischen inaktiven Coniins in seine aktiven Komponenten, von denen die eine, das d-Coniin, sich mit dem natürlichen Alkaloid als identisch zeigte. Unter den zahlreichen anderen diesbezüglichen Einzelfällen wollen wir nur an die Purdie und Walker geglückte vollständige Spaltung der Gärungsmilchsäure durch Strychnin (1892) erinnern, weil diese Säure ja von Anfang an eine wichtige Rolle in der Geschichte der Stereochemie gespielt hat.

Einer systematischen Untersuchung im großen Stil ward die Theorie unterzogen, als E. Fischer seine schon in einem anderen Zusammenhang erwähnten, berühmten Synthesen in der Zuckergruppe ausführte. Sie bildeten gewissermaßen das Experimentum crucis für die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom und haben es glänzend bestanden. Theorie und Experiment haben sich hier in erstaunlichster Weise gedeckt. Es gelang Fischer, die Konfiguration der zahlreichen Zuckerarten und ihre Beziehungen zueinander festzustellen, ohne auf Widerspruch zu stoßen. „In ihrem Umfange und ihrer Bedeutung werden diese Untersuchungen nicht nur für die synthetische, sondern auch für die Stereochemie eine bleibende Zierde.“

Auch bei der Erforschung anderer Gebiete bewies die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom ihre befruchtende Macht[1]), so vor allem beim Studium der Terpene und Campherarten. Hierfür legen die Arbeiten von Wallach, Tiemann, Semmler, Wagner, Baeyer, Bredt, Aschan, Tilden, Kipping, Beckmann, Perkin jun., Haworth, Bertram und Gildemeister ein vollgültiges Zeugnis ab. Es mag hier noch erwähnt werden, daß Baeyer bei diesen Untersuchungen auf Tatsachen stieß, die im Widerspruch mit der Theorie zu stehen schienen und ihn zu der Behauptung veranlaßte, „daß das Drehungsvermögen auf diesem Gebiete nicht der Leitstern des Chemikers sein kann, sondern daß umgekehrt die Molekularphysiker ihre Theorien nach den Resultaten des Chemikers gestalten müssen“. Die Haltlosigkeit dieser Behauptung, die sich auf eine irrtümliche Auffassung der Konstitution des Limonens gründete, wurde aber kurz nachher von Wagner sowie auch von Tiemann und Semmler nachgewiesen.

Es gab jedoch immerhin Verbindungen, bei denen man nicht die von der Theorie geforderte Spaltbarkeit nachweisen konnte. Dies war z. B. der Fall mit den zahlreichen symmetrischen dialkylsubstituierten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Pimelinsäuren, die am Ende der achtziger und Anfang der neunziger Jahre von Bischoff, Hjelt, Zelinsky, Auwers u. a. dargestellt worden waren und die immer in zwei Formen auftraten. Die eine müßte racemisch konstituiert sein, aber die Spaltungsversuche waren vergeblich. Erst in neuester Zeit ist diese Zerlegung gelungen (Noyes, 1910, Werner und Basyrin, 1913).

---

[1]) Vgl. Walden, Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung. (Naturw. Rundschau 1900, S. 145, 157, 169, 185, 197.)

Einer Statistik Waldens zufolge waren nach den Pasteurschen Spaltungsmethoden im Jahre 1900 93 Spaltungen, „d. h. analytische Beweise für die Richtigkeit der Annahme der Inaktivität durch Racemie“ erbracht. Zu diesen zählte er auch die Spaltungen durch spontanen Zerfall racemischer Formen in rechtshemiedrische und linkshemiedrische Kristalle. Solche sind z. B. bei Asparagin (Körner, Menozzi, Piutti), bei Laktonen (Fischer), bei Isohydrobenzoin (Erlenmeyer jun.) und bei Usninsäure (Widman) beobachtet worden.

Die früher erwähnten Spaltungsmethoden wurden auch in vieler Hinsicht verbessert. Statt der Chininbasen waren bei Spaltung der Säuren Strychnin und Brucin durch Fischer eingeführt. Bei der Spaltung der Basen sind günstige Erfolge speziell mit den Sulfosäuren des Camphers (Pope und Peachey, 1898) erzielt worden. Eine direkte Spaltung der racemischen Aldehyde und Ketone (Zuckerarten) läßt sich mit optisch aktiven Aminen (Erlenmeyer jun., 1903), Hydrazinen (Neuberg, 1903) und Merkaptanen (d-Amylmerkaptan, Votožek, 1914) durchführen.

Die biochemische Spaltungsmethode erhielt durch Fischer eine Erweiterung und zugleich gewissermaßen eine Erklärung. Er fand nämlich — die erste Beobachtung wurde 1894 gemacht [1]) —, daß Enzyme, welche alle selbst optisch aktiv sind, sich durchaus verschieden gegenüber optischen Antipoden verhalten, daß sie die feinsten stereochemischen Unterschiede zu unterscheiden vermögen. So läßt das Emulsin von zwei einander enantiomorphen Glucosiden das eine unverändert, während das andere gespalten wird. Fischer nimmt an, daß zwischen den Enzymen und ihrem Angriffsobjekt eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration bestehen muß, wenn Reaktion erfolgen soll, „oder“, wie er sagt, „sie müssen zueinander passen wie Schloß und Schlüssel, um eine chemische Wirkung aufeinander ausüben zu können“. Aus dem Verhalten der Enzyme außerhalb des Organismus kann der Schluß gezogen werden, daß die biochemische Wirkung der niederen Organismen auf Racemkörper eine gleiche Ursache hat und weiter, daß das allgemeine Auftreten optisch aktiver Verbindungen im Organismus, als Produkte des Lebens, auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

Bei dieser biochemischen oder biologischen Methode handelt es sich offenbar um Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindig-

[1]) „Einfluß der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme“ (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27**, 2985).

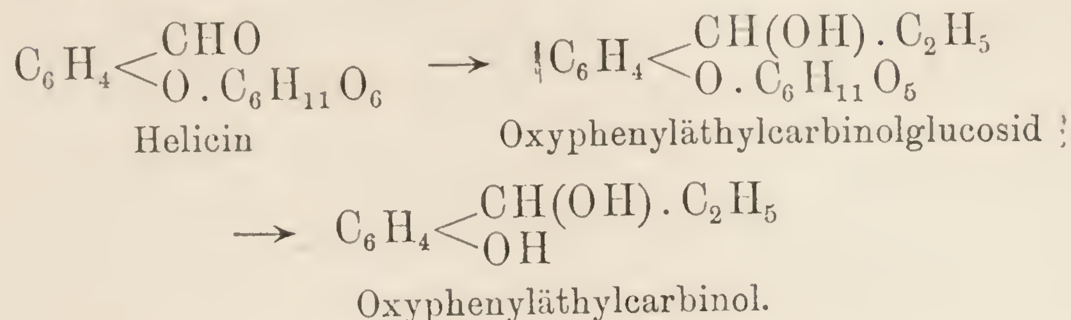
keit der optisch entgegengesetzten Verbindungen unter dem Einflusse eines optisch aktiven Katalysators. Marckwald und Mc Kenzie stellten deswegen die Frage auf, ob sich nicht auch durch chemische Vorgänge einfacherer Art als es die biochemischen sind, eine Spaltung der racemischen Verbindungen erreichen läßt[1]. Die beiden Forscher fanden in der Tat (1899), daß die Veresterung optisch entgegengesetzter Säuren, wie d- und l-Mandelsäure, durch einen aktiven Alkohol, wie l-Menthol, mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, und auf diesem Prinzip der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeit ist dann eine „prinzipiell neue", rein chemische Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in aktive Bestandteile ausgebildet worden. Mit derselben wurden verschiedene Spaltungen erfolgreich ausgeführt.

Es war schon Pasteur aufgefallen, daß viele Stoffe, die die Pflanze erzeugt, optisch aktiv sind, daß aber dieselben Körper bei der künstlichen Darstellung immer optisch inaktiv auftreten. Dieser Unterschied erschien ihm so grundlegend, daß er die Bildung optisch aktiver Stoffe als ein Vorrecht der organischen Materie, einen Ausfluß der Lebenskraft, erklärte. Wenn bei der chemischen Synthese in einem symmetrischen Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so bilden sich die Rechts- und Linksform in denselben Mengen und man erhält ein inaktives, racemisches Produkt, aus dem erst durch Spaltung die aktiven Formen erhalten werden können.

Führt man den Aufbau derartiger Stoffe weiter, indem man von aktiven bereits asymmetrischen Verbindungen ausgeht, so gilt die eben genannte Regel nicht mehr. Meist entsteht eine von den beiden (hier nicht enantiomorphen, sondern „diastereoisomeren") Modifikationen in überwiegender Menge oder selbst ausschließlich. Dies ist z. B., wie Fischer gezeigt hat, bei den Synthesen der kohlenstoffreicheren Zucker aus solchen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt der Fall. So gibt z. B. die Mannose bei ihrer Überführung in Mannoheptose nur eine der beiden möglichen stereoisomeren Modifikationen. Die Synthese beruht auf Anlagerung von Blausäure, und diese Anlagerung findet also nicht symmetrisch, sondern asymmetrisch statt. Diese Umstände und darauf begründete Erwägungen veranlaßten Fischer (1902) Versuche anzustellen, welche zu einer „asymmetrischen Synthese" führen konnten. Er stellte aus dem optisch aktiven Helicin syn-

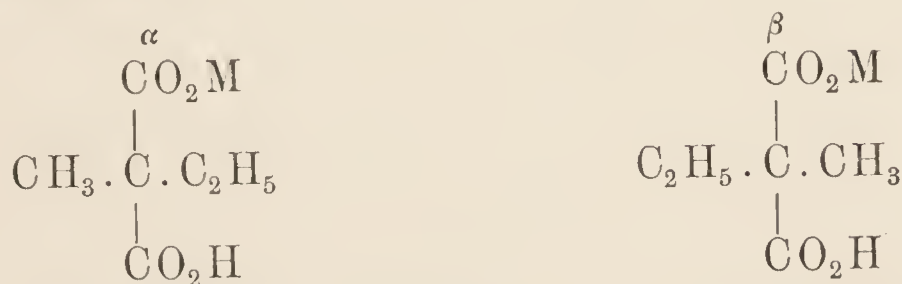
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 2130.

thetisch mittels Zinkäthyls das Glucosid des o-Oxyphenyläthylcarbinols dar, welches durch Hydrolyse gespalten wurde:



War nun das erhaltene Carbinol aktiv, so wäre die Synthese desselben eine asymmetrische. „Das eine aktive Molekül hätte dann ein zweites aktives Molekül geboren". Das Produkt zeigte optische Aktivität, und Fischer glaubte also, das Problem der asymmetrischen Synthese gelöst zu haben. Es erwies sich aber, daß die Aktivität auf Verunreinigungen beruhte.

Besseren Erfolg hatten Marckwald und McKenzie (1904). Jener [1]) ging von Äthylmethylmalonsäure aus, welche symmetrisch konstituiert ist, deren saure Salze aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und also in zwei optisch entgegengesetzten Formen vorkommen:



Die beiden Formen müssen übereinstimmende Eigenschaften haben, abgesehen vom Sinne der Drehung. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß M selbst optisch inaktiv ist. Wird dagegen mit M ein neues asymmetrisches System eingeführt, so sind die beiden Formen α und β nicht länger Spiegelbilder, sondern Diastereoisomere und müssen in physikalisch-chemischer Hinsicht gewisse Verschiedenheiten zeigen. Marckwald stellte das saure Brucinsalz dar. Es schien wahrscheinlich, daß beim Erhitzen dieses Gemisches der α- und β-Form, die eine Verbindung leichter Kohlensäure abspalten würde als die andere; dies war auch der Fall. Die nach dem Erhitzen und Entfernen des Brucinrestes erhaltene Valeriansäure war optisch aktiv (linksdrehend). „Durch diese Versuche ist bewiesen", äußerte Marckwald, „daß aus der Äthylmethylmalonsäure durch Abspaltung von Kohlen-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 349.

säure unter asymmetrischen Reaktionsbedingungen direkt optisch aktive Valeriansäure dargestellt werden kann, und somit die erste asymmetrische Synthese durchgeführt.“ Hier hatte ein aktives Molekül (Brucin) „ein zweites geboren“ (l-Valeriansäure).

Eine Reihe nicht minder interessanter Synthesen führte McKenzie aus, welcher im selben Jahre (1904) durch Reduktion von Benzoylameisensäure-l-menthylester mit Aluminiumamalgam ein Gemisch von d-Mandelsäure-l-menthylester mit einem geringen Überschuß von l-Mandelsäure-l-menthylester erhielt. Im Jahre 1908 hat Rosenthaler die asymmetrische Bildung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Benzaldehyd und Blausäure bei Gegenwart eines Enzyms beobachtet.

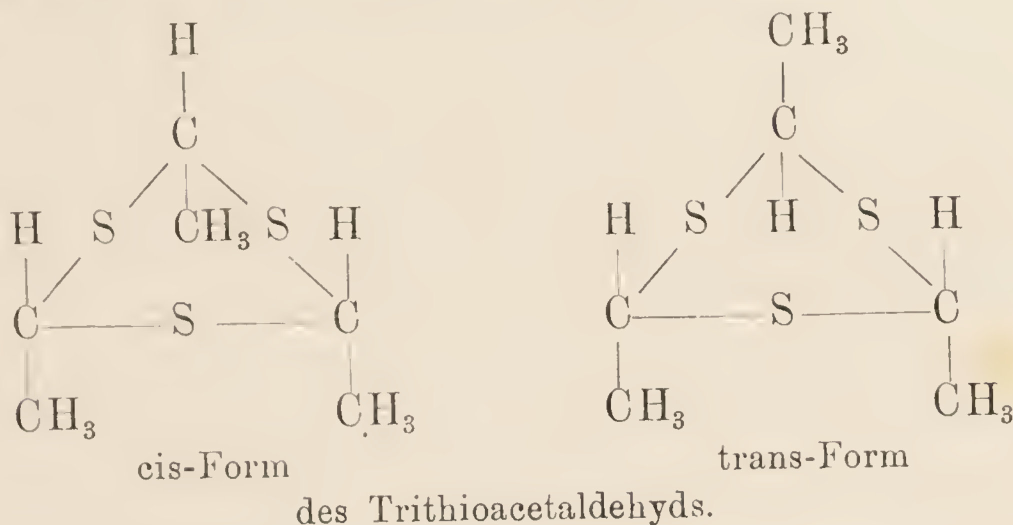
Auch die stereochemische Erklärungsweise verschiedener Isomerien bei ungesättigten Verbindungen und bei solchen mit ringförmiger Verkettung (cis-trans-Isomerie), wie sie von van 't Hoff, Wislicenus und Baeyer gegeben wurde, hat sich bewährt. Die Isomerie der Zimtsäuren, $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$, schien lange mit der Theorie nicht in Einklang gebracht werden zu können, weil hier überzählige Formen gewonnen worden waren. Außer der gewöhnlichen Zimtsäure waren zwei Isozimtsäuren und eine Allozimtsäure dargestellt worden. Denselben wurde deswegen seitens verschiedener Forscher (Liebermann, Erlenmeyer jun., Biilman, Stobbe u. a.) besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Namentlich durch Biilmans Untersuchungen (1910) wurde aber klargestellt, daß die zwei Iso- und die Allozimtsäure dieselbe Konfiguration besitzen und als verschiedene Modifikationen der trimorphen cis-Säure anzusehen sind, während die gewöhnliche Zimtsäure die trans-Form ist. Die Zahl der Zimtsäuren wäre also auf die zwei theoretisch möglichen Formen begrenzt[1]). Von den zwei stereoisomeren Formen der ungesättigten Säuren ist meistens die eine labil (Alloform). Wie Stoermer gefunden hat, läßt sich die stabile Form durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in die labile umlagern, und es ist ihm in dieser Weise gelungen, eine große Anzahl früher unbekannter Alloformen zu gewinnen.

Von den Untersuchungen über cis-trans-Isomerie bei ringförmiger Verkettung wollen wir hier nur die von Baumann und Fromm (1891) über die polymeren Thioaldehyde erwähnen, welche zu einem Verständnis der hier auftretenden schon früher (Klinger,

---

[1]) Spätere ausführliche Untersuchungen von Stobbe (1914) lassen doch die Annahme zu, daß hier eine feinere, zu ihrem Wesen unbekannte chemische Isomerie vorliegt.

Marckwald) beobachteten interessanten Isomerieerscheinungen führten. Sie sprachen den Satz aus, daß alle Aldehyde, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, mit Ausnahme des Formaldehyds [1]), je zwei Trithioderivate geben, welche untereinander stereoisomer sind. Diese stellten die einfachsten Beispiele derjenigen Art von Isomerie dar, welche Baeyer bei den Hydrophthalsäuren ermittelt und aufgeklärt hat. Die zwei Formen sind also als cis- und trans-Form zu betrachten:



cis-Form trans-Form
des Trithioacetaldehyds.

Auch bei den Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylenderivaten, speziell bei den Dicarbonsäuren, wurden in den neunziger Jahren (Perkin jun. u. a.) die den stereoisomeren Hexahydrophthalsäuren entsprechenden isomeren Formen entdeckt.

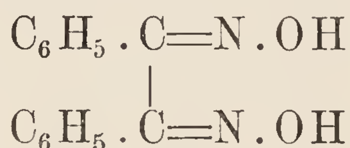
Können die stereochemischen Verschiedenheiten bei organischen Verbindungen nur von der Asymmetrie oder Bindungsweise der Kohlenstoffatome bedingt sein, oder kann die Ursache dazu auch in den Atomen anderer mehrwertiger Elemente liegen? Diese Frage wurde schon früh gestellt, und dabei kam natürlich der Stickstoff zunächst in Betracht, wegen der großen Anzahl der organischen Verbindungen, welche dieses Element enthalten. Um der geschichtlichen Entwickelung dieser Frage folgen zu können, müssen wir wieder einen Schritt in der Zeit zurück tun.

Van 't Hoff hatte bei der Aufstellung seiner Theorie die Frage, ob der Stickstoff Stereoisomerie bedingen könnte, offen gelassen, und Le Bel hatte sie nur kurz gestreift. In einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in München im Jahre 1877 äußerte Wislicenus: „Die Ausdehnung der van 't Hoffschen Theorie als vollkommen berechtigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen auf den fünfwertigen Stickstoff halte ich für not-

[1]) In neuester Zeit ist Isomerie auch bei Trithioformaldehyd nachgewiesen worden (Hinsberg, 1913), welche die hier angeführte Erklärungsweise in Frage stellt.

wendig.“ Wislicenus dachte hier zunächst an die optische Aktivität, veranlaßt durch das Vorhandensein asymmetrischer Stickstoffatome. Die ersten Beobachtungen über die Stereochemie des Stickstoffs bezogen sich aber nicht auf optische, sondern auf die geometrische Isomerie.

An der Spitze der Beobachtungen auf diesem Gebiete steht die von H. Goldschmidt über die Existenz zweier Benzildioxime, welche im Jahre 1883 gemacht wurde. „Worin die Isomerie der beiden Oxime begründet ist,“ sagt er, „läßt sich nicht leicht erklären.“ Vier Jahre später konnte Beckmann auch für das Benzaldoxim zwei Modifikationen nachweisen. Im selben Jahre (1887) unterwarfen Auwers und V. Meyer die Benzildioxime einer eingehenden Untersuchung, welche ergab, daß sie bei gleicher Struktur chemisch vollkommen verschieden sind. Die Isomerie der beiden Benzaldoxime glaubten sie aber auf Strukturverschiedenheit zurückführen zu können. Zur Erklärung der Benzildioximisomerie brachten sie eine Hypothese in Vorschlag, nach der die freie Drehbarkeit der einfach aneinander gebundenen Kohlenstoffatome, welche van 't Hoff und Wislicenus vorausgesetzt hatten, unter gewissen Umständen eine Beschränkung erleidet, und nach Verbindungen vom Typus des Benzildioxims



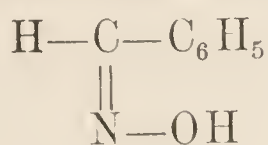
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}N . OH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . C{=}N . OH \end{array}$$

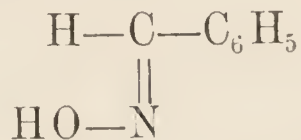
in drei Konfigurationen auftreten können. Diese Auffassung wurde scheinbar durch die Auffindung eines dritten Dioxims bestätigt[1]).

Die Hypothese von Auwers und Meyer wurde indessen hinfällig als Goldschmidt fand, daß die Beziehungen zwischen den isomeren Benzildioximen einerseits und den Benzaldoximen andererseits ganz gleichartig waren. „Man hat“, äußert er am Schlusse seiner Abhandlung, „keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen von Verbindungen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache eben ist, läßt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt tatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, welche jedoch durch die bisher bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.“ Dieser Befund sowie andere auf dem Gebiete der Oxime gemachte Beobachtungen gaben die nächste Veranlassung zu den theoretischen Betrachtungen von Hantzsch und Werner, die sie in

[1]) Siehe K. Auwers, Die Entwickelung der Stereochemie. Heidelberg 1890.

einer Abhandlung: „Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen“ im Jahre 1890 veröffentlichten[1]). Sie suchten hier den Grund der Isomerie in den Stickstoffatomen. Sie sprachen den Satz aus, daß „die Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms mit dem Stickstoffatom selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen“, und stellten die Hypothese auf, daß „diese drei Valenzen bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines Tetraeders hin gerichtet sind, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird“. Indem sie nun auf dieser Basis das von van 't Hoff für zweifach gebundene Kohlenstoffatome entwickelte Prinzip auch auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff-Stickstoff (—C═N—) übertrugen, konnten sie in überraschend einfacher Weise alle bisher bekannten Isomerien bei Aldoximen, Ketoximen, Oximidocarbonsäuren usw. deuten. Sie entsprechen vollkommen der cis-trans-Isomerie bei den Äthylenderivaten. Die beiden isomeren Benzaldoxime erhielten z. B. folgende räumlich gedachte Formeln:





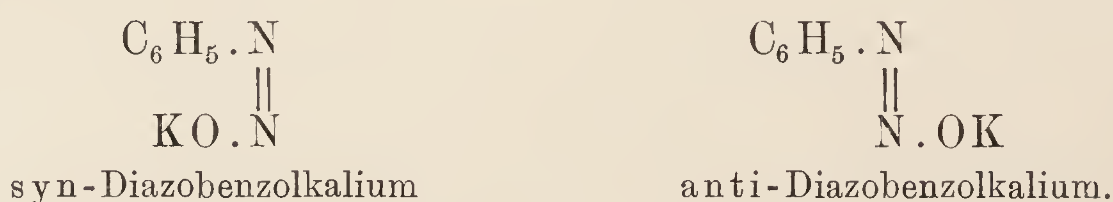
Diese Konfigurationen wurden später mit den Präfixen anti und syn unterschieden, während das bei den Dioximen noch mögliche dritte Isomere als amphi-Form bezeichnet wurde.

Die neue Hypothese wurde anfangs seitens einiger Forscher (V. Meyer) bekämpft, erhielt aber in ihren Grundzügen immer weitere Anerkennung dank den in den folgenden Jahren ausgeführten Untersuchungen von Hantzsch und Werner selbst, sowie den von verschiedenen Forschern (Angeli, Franchimont, v. Miller und Plöchl, Kehrmann, Auwers, H. Goldschmidt, Behrend, Smith, Marckwald, Anschütz, Lossen u. a.) aufgefundenen zahlreichen Isomerien (bei Oximverbindungen, Hydrazonen, Anilverbindungen, Carbazonen usw.), welche sich aus der Theorie voraussehen ließen. Van 't Hoff hat sich diese Erweiterung seiner Theorie im Jahre 1894 zu eigen gemacht. Auch für die Verbindungen mit doppelter Stickstoffbindung (a—N═N—b) hatte Hantzsch Stereoisomerie angenommen. So deutete er die isomeren Gruppen der Diazoverbindungen als strukturidentisch aber stereoisomer, wodurch eine durch Jahre fortgesetzte Kontroverse mit Bamberger, der sie als strukturverschieden betrachtete,

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 11.

entstand. Die beiden Auffassungen sind gewissermaßen zu Recht gekommen. Für die gewöhnlichen Diazosalze, welche jetzt als Diazoniumsalze bezeichnet werden, ergab sich die schon von Blomstrand (1869) aufgestellte, von Bamberger verteidigte Formel mit fünfwertigem Stickstoff, z. B. $\begin{matrix} C_6H_5 . N : N \\ | \\ Cl \end{matrix}$. Andererseits kommen aber die Diazometallsalze, welche nach der ursprünglichen Kekuléschen Formel, $C_6H_5 . N : N . OK$, zusammengesetzt sind, in zwei Formen vor, für die eine Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie plausibel erscheint (Hantzsch, 1902):



syn-Diazobenzolkalium anti-Diazobenzolkalium.

Hantzsch und Werner haben den Gedanken ausgesprochen, daß optisch aktive Derivate mit einem dreiwertigen „asymmetrischen Stickstoffatom", Nabc, existieren können. Trotz eifrigen Suchens von verschiedenen Seiten ist es jedoch nicht gelungen, solche Verbindungen zu finden. Ältere diesbezügliche Angaben haben sich als irrig erwiesen, und ausschlaggebend waren namentlich die Versuche von Reychler (1902), sowie Kipping und Salway (1904). Es erscheint deswegen wahrscheinlich, daß die an ein zentrales dreiwertiges Stickstoffatom gebundenen Gruppen in einer Ebene liegen. Die stereochemische Analogie zwischen Kohlenstoff und Stickstoff blieb, in bezug auf den dreiwertigen Stickstoff, auf die oben besprochene Isomerieerscheinung bei Doppelbindung beschränkt. Es zeigte sich aber, daß beim fünfwertigen Stickstoffatom die Sache anders liegt. Die von Wislicenus schon 1877 ausgesprochene diesbezügliche Behauptung hat sich erfüllt.

Von den rein theoretischen Spekulationen auf diesem Gebiete (Willgerodt, Bischoff, Behrend u. a.) absehend, wollen wir hier nur folgendes erwähnen. Das erste Beispiel der optischen Aktivität einer asymmetrischen Stickstoffverbindung vom Typus Nabcde rührt von Le Bel (1891) her, dem es gelang, das Chlorid des Isobutylpropyläthylmethylammoniums, $N(C_4H_9)(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)Cl$, durch Schimmelpilze zu aktivieren. Diese Beobachtung stand lange vereinzelt da, und ihre Richtigkeit wurde sogar bezweifelt (Marckwald). Ausschlaggebende positive Untersuchungen

über diesen Gegenstand wurden aber in der aromatischen Reihe erhalten. Es gelang Wedekind, bei seinen wichtigen, 1899 angefangenen Arbeiten auf diesem Gebiete an dem Beispiel der Methylallylphenylbenzylammoniumsalze zwei Reihen (α- und β-) von isomeren inaktiven Salzen darzustellen [1]). Sie ließen sich zwar nicht mit den gewöhnlichen, hierzu angewandten aktiven Säuren spalten, wohl aber gelang es Pope und Peachey (1899), unter Anwendung der d-Camphersulfonsäure als Spaltungsmittel aus der α-Reihe die beiden entgegengesetzt optisch aktiven Bestandteile abzuscheiden und sie eingehend zu charakterisieren. Auch das Auftreten von Stereoisomerie zwischen inaktiven, nicht spaltbaren Formen ist bei Derivaten des fünfwertigen Stickstoffs nachgewiesen worden. Außer Wedekind haben sich an den Untersuchungen auf diesem Gebiete Scholtz, Ladenburg, Marckwald, Jones, Meisenheimer, Aschan u. a. beteiligt. Der letztgenannte hat (1904) eine Verbindung, Äthylentrimethylendipiperidiniumbromid, in zwei stereoisomeren Formen erhalten, welche dem Typus Na_2bcd angehören, und welche also kein asymmetrisches Stickstoffatom enthalten. Keine von ihnen konnte mit Hilfe der d-Camphersulfonate gespalten werden. Wahrscheinlich kommt die Isomerie hier deshalb zustande, weil die Stickstoffvalenzen durch die Bildung eines Ringes festgelegt sind, und die Isomerie könnte demnach als eine cis-trans-Isomerie betrachtet werden. Ähnliche Verbindungen sind später auch von Scholtz dargestellt worden, während es Meisenheimer gelungen ist, gewisse Aminoxyde vom Typus abcN:O zu spalten, wonach also unter gewissen Umständen Enantiomorphie bei Verbindungen vom Typus Na_2bcd auftreten kann.

Durch die angeführten Untersuchungen über Stickstoffverbindungen war die Stereochemie in den Besitz einer neuen Domäne gekommen. Es ließ sich nun erwarten, daß auch andere mehrwertige Elementaratome als Zentra der Asymmetrie auftreten und die Bildung optisch isomerer Derivate veranlassen können. Diese Voraussetzung hat sich auch vollauf bestätigt [2]). In bezug auf Schwefel wurden die ersten diesbezüglichen Versuche von

---

[1]) Siehe E. Wedekind, Die Entwickelung der Stereoisomerie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **14**, Heft 5, 1909).

[2]) Siehe M. Scholtz, Die optisch aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **11**, Heft 12, 1907).

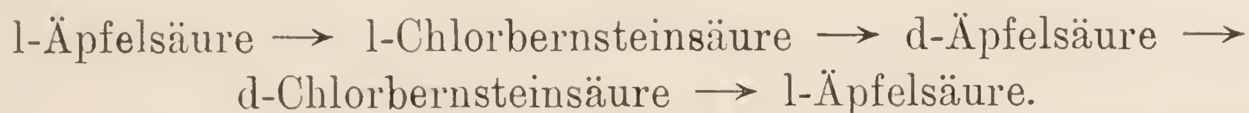
Aschan und Vanzetti, wenn auch mit negativem Erfolg, gemacht. Nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang es Pope und Peachey sowie Smiles, bei den sogenannten Tetinverbindungen und bei gewissen Sulfinverbindungen mit hohem Molekulargewicht eine Spaltung durchzuführen und so die ersten optisch aktiven Verbindungen zu gewinnen, die man auf „asymmetrischen Schwefel" zurückführen kann (1900). Günstige Resultate sind auch bei Selenverbindungen (Pope und Neville, 1902), bei Zinnverbindungen (Pope und Peachey, 1900) und bei Siliciumverbindungen (Kipping, 1907) erzielt worden. Daß auch Phosphor als Zentrum der Aktivität fungieren kann, ist durch die Untersuchungen von Meisenheimer und Lichtenstadt (1911) über die Spaltbarkeit der gemischten Phosphinoxyde, z. B. $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)P:O$, bewiesen worden. Ob die asymmetrischen Phosphoniumsalze spaltbar sind, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden (Wedekind).

Bei seinen theoretisch wichtigen Untersuchungen über komplexe Metallverbindungen (mit organischen Radikalen) hat Werner in neuester Zeit spiegelbild-isomere Salze gewonnen (Chrom-, Kobalt-, Rhodiumsalze). Die Stereochemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs ist also nunmehr zu einer „Stereochemie der chemischen Elemente" erweitert worden.

Pasteur hatte erkannt, daß, wenn das Molekül einer Verbindung so gebaut ist, daß keine Symmetrieebene vorhanden ist, von demselben zwei Formen existieren müssen, deren Moleküle nicht kongruent, sondern Spiegelbilder voneinander sind. Van 't Hoff zeigte, daß dies der Fall ist, und nach seiner damaligen Ansicht nur dann der Fall ist, wenn die Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Van 't Hoff führte also eine Begrenzung des allgemeinen Satzes von Pasteur ein. Die Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden gewissermaßen nur einen Spezialfall der Verbindungen ohne Symmetrieebene, wie schon aus der Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen usw. hervorgeht. Aber abgesehen von diesen, kann man sich auch Spiegelbildisomerie, also optische Aktivität, bei Verbindungen denken, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, wenn nur die Atome an einem Kohlenstoffskelett räumlich so gelagert sind, daß keine Symmetrieebene vorhanden ist. Hierauf haben besonders Aschan (1902) und Mohr (1903) hingewiesen. Ein solcher Fall zeigt sich bei Inosit (Hexaoxyhexahydrobenzol), das in enantiomorphen, optisch aktiven Formen

auftritt. Einen anderen unzweideutigen derartigen Fall haben Marckwald und Meth bei Methylcyclohexylidenessigsäure nachweisen können (1906), und später sind solche Verbindungen auch von Perkin jun., Pope und Wallach sowie von Mills und Bain dargestellt worden.

Auf dem Gebiete der optischen Isomerie haben wir eine von Walden (1899) gemachte eigenartige Entdeckung zu beachten, nämlich die direkte Umwandlung eines optischen Isomeren in seinen Antipoden. So läßt sich z. B. folgender „optischer Kreisprozeß" durchführen:



Dieser als „Waldensche Umkehrung" bezeichnete Vorgang ist in einer großen Zahl von Fällen nachgewiesen und zu erklären versucht worden (E. Fischer, Holmberg, Senter), aber er steht immer noch als eine rätselhafte Erscheinung da.

Eine Umwandlung einer aktiven Verbindung in ihre Antipoden findet ohne chemische Eingriffe auch bei der „Racemisierung" statt, indem die aktiven Körper durch Erhitzen inaktiviert werden, ja sogar beim längeren Aufbewahren (Autoracemisierung, Walden).

Unsere Kenntnisse über die Racemkörper, ihren Charakter, ihre Merkmale, ihre Existenzbedingungen usw. haben sich in den letzten Dezennien stark erweitert durch Untersuchungen von van 't Hoff, Walden, Traube, Ladenburg, Pope und Kipping, Backhuis-Roozeboom u. a. Die sogenannte partielle Racemie, worunter man die Verbindungen von Körpern versteht, die unvollständige Spiegelbilder, also nicht enantiomorph, sondern diastereoisomer sind (s. S. 439), ist von Ladenburg und Hertz zuerst eingehender beachtet worden (1898).

Im Jahre 1893 stellte Guye seine Hypothese vom „Asymmetrieprodukt" auf, welche bezweckte, die Größe des Drehungsvermögens in eine mathematisch formulierte Abhängigkeit von den Massen der an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radikale zu setzen. Die Hypothese, anfangs mit großem Interesse empfangen, hat sich aber nicht oder nur in einem sehr beschränkten Grade bewährt, wie P. Frankland und namentlich Walden (1894—1898) an zahlreichen Versuchsobjekten (z. B. Derivate der Bernsteinsäure und Phenylessigsäure) bewiesen haben. Die Größe der Drehung ist vielmehr von der Natur der Radikale,

ihrer Bindungsart, Stellung usw. bedingt. „Wie das Vorhandensein der Aktivität selbst eine Erscheinung von rein konstitutivem Charakter ist, so wird auch die Größe der Aktivität wesentlich durch konstitutive Faktoren bedingt [1].“ Um diese Beziehungen klarzustellen, sind zahlreiche Untersuchungen gemacht worden, so in neuester Zeit von Pickard, Hilditch, Hudson, Tschugaeff, Cohen, Rupe u. a.

Es wurde schon im Kap. XVI darauf hingewiesen, daß die stereochemischen Erwägungen nicht nur zur Erklärung gewisser Isomerieerscheinungen herangezogen wurden, sondern auch zu einem richtigen Verständnis der bei der Bildung ringförmiger Kohlenstoffverkettungen beobachteten Erscheinungen führten. Später wurde die sterische Betrachtungsweise auch auf diejenigen Fälle angewandt, in denen es sich um das Ausbleiben oder die Erschwerung chemischer Reaktionen bei sonst als reaktionsfähig bekannten Atomgruppen handelt, welche aber durch die räumlichen Verhältnisse des Moleküls der Fähigkeit, in der ihnen sonst eigentümlichen Weise zu reagieren, beraubt werden. Eine Anzahl solcher Erscheinungen war schon seit längerer Zeit bekannt, vor allem bei den Substitutionsvorgängen an Benzolderivaten. Die Deutung dieser Fälle wurde von Kehrmann (1890) aufgenommen, der zuerst die Aufmerksamkeit auf die „Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Molekulargröße der Substituenten“ oder ihrer Raumerfüllung lenkte. Im Jahre 1894 machte V. Meyer die Beobachtung, daß gewisse aromatische Säuren sich nur schwer oder gar nicht direkt mit Salzsäure und Alkohol esterifizieren lassen. Er stellte als Regel auf, daß, sobald in einer substituierten Benzoesäure die beiden der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Radikale vertreten sind, eine Säure resultiert, welche nicht direkt esterifizierbar ist. Er gibt hierfür eine sterische Erklärung. Von anderen Bearbeitungen dieses Gebietes sind noch die von Jacobson (1892 ff.) zu erwähnen, welche sich auf Benzidin- und Semidinumlagerung beziehen, sowie die umfassenden, im Jahre 1895 angefangenen Untersuchungen von Bischoff über die Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren und über Verkettungen, bei denen zur Erklärung der Reaktionen dynamische Wirkungen und räumliche Einflüsse (Kollisionen) in ausgedehntem Maße berücksichtigt wurden. Auch die Studien R. Meyers über Ringschließungen

[1] S. Walden: Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper. Vortrag. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 345.)

durch Kondensation aromatischer Diamine mit Dicarbonsäuren (1903) und andere gehören hierher.

„Sterische Hinderungen“ sind später in nicht geringer Zahl bei verschiedenartigen Reaktionen beobachtet worden, besonders bei den Benzolderivaten. Was speziell die Esterbildung betrifft, so ist sie von diesem Gesichtspunkte aus Gegenstand breit angelegter Untersuchungen von Wegscheider gewesen.

„Das stereochemische Forschungsgebiet,“ schrieb Walden im Jahre 1900 in seiner schon zitierten Abhandlung, „wurde seit 1887, durch Wislicenus neu befruchtet, eines der beliebtesten, denn es gibt zurzeit in der modernen organischen Chemie keine zweite, so breit angelegte, so problemreiche und so erfolgsichere Theorie als die stereochemische. War sie einst in Acht und Bann getan, so ist sie heute eine Wissenschaft, die nicht allein an Universitäten, sondern auch an Spezialhochschulen öffentlich gelehrt wird. Einst konnte sie in einem nur 11 Seiten umfassenden Heftchen dargelegt und bewiesen werden, heute kann selbst ein Handbuch von mehr als 1000 Seiten ihre Erfolge und Leistungen kaum umfassen [1].“ Die schnelle Entwickelung dieser Forschungsrichtung in der organischen Chemie kann der der Strukturchemie in den sechziger und siebziger Jahren an die Seite gestellt werden. Ihre Glanzperiode als spezielles Forschungsgebiet ist aber schon vorüber.

---

[1] Das erste große stereochemische Werk: „Handbuch der Stereochemie, unter Mitwirkung von P. Walden herausgegeben von C. A. Bischoff“, erschien im Jahre 1894 und umfaßt 1050 Seiten. Im Jahre vorher erschien ein „Grundriß der Stereochemie“ von A. Hantzsch. Breslau 1893.

XXI.

Erweiterung des Begriffs der aromatischen Verbindungen. Entwickelung der Benzoltheorie seit 1890. Die Substitutionsregelmäßigkeiten beim Benzol. Die neueren Ansichten über die Natur der ungesättigten Verbindungen.

> Es gibt Theorien, die man nicht studieren kann, „ohne bisweilen die Empfindung zu haben, als wohne den Formeln selbständiges Leben und eigener Verstand inne, als seien sie klüger als wir, klüger als ihre Erfinder, als gäben sie uns mehr heraus, als seinerzeit in sie hineingelegt wurde“. Maxwell.

Der nie scharf definierte Begriff „aromatische Verbindungen“ wurde als gleichbedeutend mit dem der Benzolderivate angesehen. Durch die Auffindung des Thiophens und seiner Abkömmlinge (S. 405) wurde gezeigt, daß das chemische Verhalten, welches den aromatischen Substanzen eigen ist, noch einer anderen Gruppe zukommt. Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Thiophengruppe hat V. Meyer (1887) hierauf hingewiesen und geltend gemacht, daß alle die Verbindungen, welche gewissen Reaktionen unterliegen, die man zunächst bei den Benzolderivaten kennen gelernt hat, den aromatischen Substanzen zuzuzählen sind. „Durch Salpetersäure werden sie nitriert; durch Schwefelsäure sulfoniert; Brom führen sie in höchst beständige Substitutionsprodukte über; organische Säurechloride verwandeln sie in Ketone.“ Dies sind die Merkmale. Die aromatischen Verbindungen leiten sich demnach von verschiedenen „aromatischen Stammsubstanzen“ ab, von denen vorläufig Benzol und Thiophen bekannt waren. „Sprechen wir also“, sagt Meyer, „von der Benzolgruppe nicht mehr als »der« aromatischen. Wie sie, ist auch diejenige des Thiophens »eine« aromatische Gruppe, und es unterliegt keinem Zweifel daß es solche noch mehrere gibt.“ Die hydrierten Benzolderivate mußten aber wegen ihrer nichtbenzolischen Eigenschaften von den aromatischen Substanzen ausgeschlossen werden.

Inzwischen hatte Ciamician in den achtziger Jahren seine schönen Untersuchungen über die Pyrrolverbindungen ausgeführt und den Charakter dieser Verbindungen klargestellt. Er machte nicht nur auf die Analogie in der Zusammensetzung zwischen Pyrrol und Tiophen (sowie Furan) aufmerksam, sondern hob das gleichartige Verhalten dieser Verbindungen und des Pyridins mit dem des Benzols hervor, welches auch in den entsprechenden bizyklischen Derivaten, Naphtalin, Indol, Thionaphten und Chinolin (s. Kap. XV) seinen Ausdruck fand. Die Auffassung, daß alle diese Verbindungen (die Furanverbindungen ausgenommen) den aromatischen Substanzen zugehören, wurde allmählich die allgemeine.

Die Verschiedenheit der aromatischen Verbindungen von den aliphatischen kam zum Vorschein nicht nur in den von V. Meyer angeführten Spezialreaktionen, sondern in dem allgemeinen chemischen Charakter, in der Beständigkeit und der negativen Natur der betreffenden Ringsysteme. Besonders auffallend war ihre große Resistenz gegen die Einwirkungen, welche bei den gewöhnlichen „ungesättigten" Verbindungen so leicht stattfinden und als typische Reaktionen der Äthylenbindung betrachtet wurden. Diesen Unterschied studierte Baeyer bei den schon früher angeführten Untersuchungen über die Hydrierung der Phtalsäuren, welche ihn zur Annahme der „zentrischen" Benzolformel führten (S. 319). Die Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, welche dreifach ungesättigt ist (nach Kekulés Formel drei Äthylenbindungen enthält), ist gegen Kaliumpermanganat sehr beständig und addiert auch Halogen sehr schwer. Wenn aber die Terephtalsäure zwei bzw. vier Wasserstoffatome aufgenommen hat, ändert sich die Sachlage ganz. Die Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(CO_2H)_2$, addiert sehr leicht vier, die Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$, zwei Atome Brom, und beide sind ebenso unbeständig gegen Permanganat wie die gewöhnlichen olefinischen Verbindungen. Bei der umgekehrten Reaktion nahm der ungesättigte Charakter bei dem Übergang der Tetrahydro- in die Dihydroverbindung in normaler Weise zu. Aber bei dem folgenden Schritte, wenn noch ein drittes Wasserstoffpaar eliminiert wurde, erfolgte mit einemmal ein solcher Rückgang der ungesättigten Eigenschaften, daß man glauben könnte, einen gesättigten Körper vor sich zu haben. Es trat also eine plötzliche und unvermittelte, eine sprungweise Änderung der Eigenschaften ein. Diesen Hydrierungsarbeiten Baeyers schlossen sich die von Aschan über Hydrobenzoesäuren und von Einhorn über Hydrobenzaldehyd an, welche die gewonnenen Erfahrungen bestätigten.

Zu ähnlichen Resultaten kam Stohmann bei seinen thermochemischen Untersuchungen (1891). Während die Addition von Wasserstoff an eine doppelte Bindung in der Fettreihe stets exothermisch verläuft, beobachtete Stohmann, daß der Übergang eines Benzolderivats in eine Dihydroverbindung eine endothermische Reaktion ist. Bei weiterer Hydrierung zu Tetrahydro- und Hexahydroverbindungen wurden aber ziemlich normale Wärmemengen freigemacht. Stohmann fand also, „daß in den Körpern mit Benzolkernen der thermische Wert des Vorganges der Hydrierung ein wesentlich andersartiger ist als im zweiten und dritten Stadium, und zwar steht er in den beiden letzten Stadien durchaus im Einklang mit den bei der Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werten".

Etwas Analoges hatte Ciamician bei den Pyrrolverbindungen beobachtet. Pyrrol selbst hat, obgleich nach der Formel $C_4H_4:NH$ zusammengesetzt, kaum basische, sondern eher schwach saure Eigenschaften. Führt man demselben zwei oder vier Wasserstoffatome zu, so erfährt sein chemischer Charakter eine fundamentale Änderung. Die Substanz wird in starke organische Basen (Pyrrolin, Pyrrolidin) verwandelt und die Imidogruppe ist auf einmal im Besitz aller normalen Eigenschaften.

Bamberger kam bei seinen Studien über sechsgliederige Ringsysteme, speziell über Hydrierungen in der Naphtalin- und Chinolinreihe (1890) zu Ergebnissen, welche den Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen (alicyklischen) Ringsystemen scharf hervortreten ließen[1]). Er schloß sich der Ansicht von Baeyer und Armstrong über das Vorkommen „zentrischer" Valenzen im Benzol an. „In den zentrischen Systemen befinden sich die Valenzen in einem eigentümlichen Zustande, welchen man als denjenigen potentieller Bindung bezeichnen kann. Dieser besondere Valenzzustand ist der Träger der charakteristischen „aromatischen" Eigenschaften. Nicht die Ringform des Kohlenstoffsystems, auch nicht die Gruppierungsart der Kohlenstoffbindungen, sondern der besondere (potentielle) Zustand der Valenzen bedingt die aromatische Eigentümlichkeit."

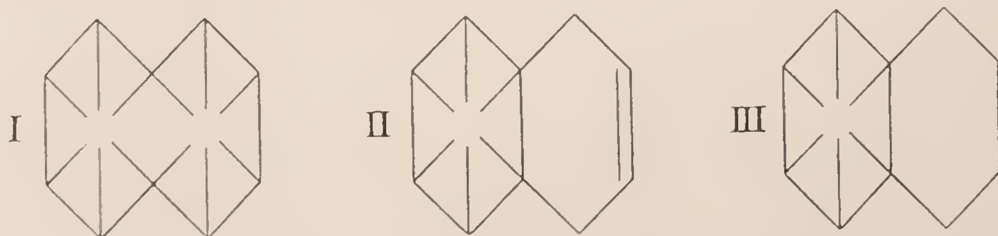
Diesen besonderen „zentrischen Zustand" wollte er zunächst nur für die diesbezüglichen sechsgliederigen Ringsysteme gelten lassen, später (1891) hat er sie auch bei fünfgliederigen Systemen (Thiophen, Pyrrol, Imidazol, Pyrazol usw.) angenommen. Er formu-

[1]) Ann. d. Chemie **257**, 1.

lierte jetzt seine Ansicht so: „Der Charakter der aromatischen Verbindungen ist weder durch die Ringform, noch durch die Zahl, noch durch die Natur der ringbildenden Elementaratome, sondern lediglich durch den Zustand ihrer »inneren« Valenzen bestimmt.“ Diese zentrischen Systeme „sind durch einen bestimmten aromatischen Typus charakterisiert, durch welchen sie sich in entschiedenen Gegensatz zu denjenigen (aliphatischen und alicyklischen) Verbindungen stellen, welchen jene potentiellen Bindungen fehlen“.

Bamberger nahm in allen diesen Substanzen eine hexazentrische Bindungsweise an, nach der also sechs Valenzen der Ringglieder nach dem Inneren des Ringsystemes gerichtet waren. Danach mußte man im Pyrrol pentavalenten Stickstoff, im Thiophen tetravalenten Schwefel usw. annehmen.

Für die bicyklischen Systeme stellte Bamberger eine eigenartige Hypothese auf. Bei den Reduktionsversuchen in der Naphtalinreihe hatte es sich ergeben, daß die hierhergehörigen Verbindungen eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen als die des Benzols. Es werden hier mit viel größerer Leichtigkeit zwei und vier Wasserstoffatome addiert; damit ist aber auch eine Grenze erreicht. Der weiteren Aufnahme von Wasserstoff setzt das Naphtalin einen ungleich größeren Widerstand entgegen, als der Addition jener ersten vier Wasserstoffatome, so daß man erst bei der zweiten Reduktionsphase glaubt, ein wahres Benzolderivat vor sich zu haben. Während also das Naphtalin selbst keinen rein benzolischen Charakter hat, wird es durch Aufnahme von Wasserstoff derart verändert, daß der reduzierte Teil alicyklische, der nicht reduzierte benzolische Eigenschaften erhält. Dieses Verhalten war nach Bamberger nicht mit der Formel von Gräbe und Erlenmeyer zu erklären, nach welcher das Naphtalin zwei echte, miteinander kondensierte Benzolkerne enthält. Er gibt ihm deswegen die zentrische Formel I und dem Di- und Tetrahydronaphtalin die Formeln II und III:



Im Naphtalin befänden sich also in zwei Ringen je sechs Valenzen in einem potentiellen Zustande. Bei der Reduktion

muß, wie aus den Formeln II und III hervorgeht, das eine potentielle System zerfallen, während das andere nun als echtes Benzolsystem auftritt. (Eigentlich liegt nach dieser Auffassung in dem unveränderten Naphtalin ein monocyklisches System von zehn Kohlenstoffatomen vor.)

Analoge Formeln stellte Bamberger auch für die bicyklischen Systeme Chinolin, Indol usw. sowie für die höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe, Anthracen und Phenanthren, auf. Diese Betrachtungen Bambergers wurden eifrig besprochen, gewannen aber keine dauernde Bedeutung. Sie wurden von Ciamician, Marckwald u. a. direkt widerlegt. Der Letztgenannte veröffentlichte (1895) Studien über die Ringsysteme, die zu einer Befestigung der Erlenmeyer-Gräbeschen Naphtalinformel und dadurch indirekt zu der Kekuléschen Benzolformel führten. Der von Bamberger hervorgebrachte Unterschied zwischen Naphtalin und Benzol, sowie das Verhalten des ersteren bei der Reduktion beruht nach Marckwald darauf, daß die doppelten Bindungen im Naphtalin wegen der gemeinsamen Kohlenstoffatome festgelegt sind und nicht wie im Benzol oszillieren können. Bei der Hydrierung entsteht aber ein Benzolkern, wie er im Benzol selbst enthalten ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chinolin, für das Marckwald also die Körnersche Formel als die richtige betrachtet. Das Schlußergebnis seiner Untersuchungen war, „daß eine Reihe von Tatsachen nur mit der Kekuléschen Benzoltheorie und den aus ihr sich ergebenden Naphtalin- und Chinolinformeln vereinbar ist."

Alle Versuche, einen besseren Formelausdruck zu finden für die innere Zusammensetzung des Benzols und der aromatischen Ringsysteme überhaupt, als den, welchen Kekulé gegeben hatte und der sich in den Formeln des Naphtalins von Erlenmeyer und Gräbe, des Pyridins und Chinolins von Körner und Dewar, des Pyrrols von Ciamician usw. widerspiegelte, waren gescheitert. In einer Abhandlung über die Benzoltheorie (1897) äußerte Marckwald[1]), nachdem er die verschiedenen Benzolformeln kritisch besprochen hatte: „Die Kekulésche Hypothese ist mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen wohl vereinbar. Nur für die Stabilität des Benzolkernes bietet sie keine genügende Erklärung." In dieser

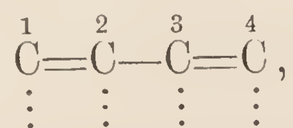
---

[1]) „Die Benzoltheorie" (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **2**, Heft 1, 1897).

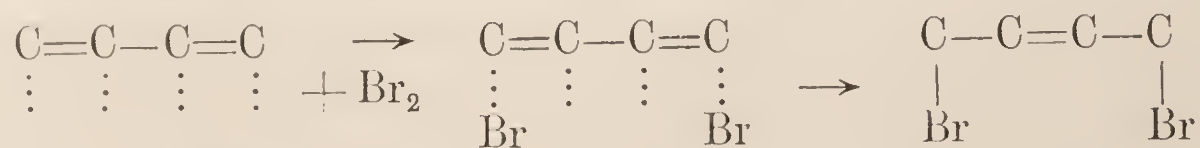
Hinsicht hatten die angeführten Untersuchungen (und andere, die hier nicht berücksichtigt werden konnten) folgendes ergeben: Die Benzolderivate und verwandte Verbindungen sind zwar ungesättigt, indessen tritt der ursprüngliche ungesättigte Charakter bei ihnen nicht so entschieden hervor wie bei den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Es existiert ein gradueller Unterschied, den unsere Formeln nicht auszudrücken vermögen, und es existiert ein Zusammenhang zwischen mehreren aufeinander folgenden mehrfachen Bindungen[1]).

Diese Unvollkommenheit der Formel als Ausdrucksmittel für Verhältnisse dieser Art hing — das sah man ein — mit den unklaren Vorstellungen über die Natur der Valenz zusammen.

Von dieser Seite her versuchte Thiele (1899), dem Benzolproblem näher zu treten. Er stellte eine neue Theorie für die ungesättigten Verbindungen auf und betrachtete die aromatischen Substanzen als einen Spezialfall der Körper mit Doppelbindungen[2]). Um die Additionsfähigkeit der gewöhnlichen ungesättigten Verbindungen und gewisser dabei eintretender Erscheinungen zu erklären, nahm Thiele an, daß bei den Körpern, welchen eine Doppelbindung zugeschrieben wird, die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht ist und an jedem der an dieser Bindung beteiligten Atome noch ein Affinitätsrest oder eine Partialvalenz vorhanden ist. Er drückte dies bei doppelter Kohlenstoffbindung durch die Formel >C=C< aus, worin die punktierten Linien die Partialvalenzen bedeuten. Die Additionen finden zunächst durch diese Partialvalenzen statt. Wenn zwei Doppelbindungen benachbart oder, wie man sagt, konjugiert sind, wie in dem System



so findet Addition, wie die Erfahrung gezeigt hatte, in den meisten Fällen nicht in der Stellung 1, 2 oder 3, 4, sondern in der Stellung 1, 4 statt, wodurch eine neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 entsteht:

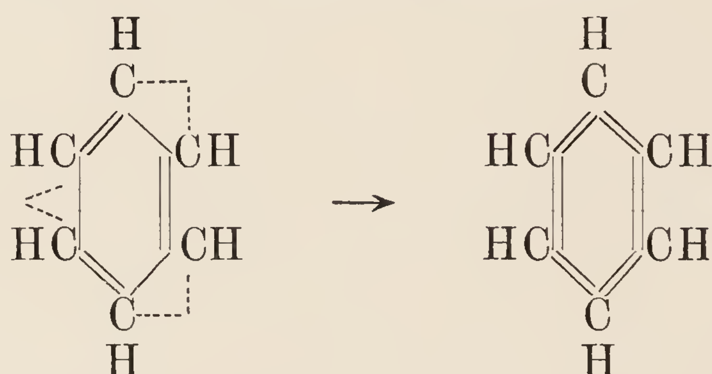


[1]) Siehe Henrich, Theorien der organischen Chemie, S. 33. Braunschweig 1912.

[2]) Ann. d. Chemie **306**, 87; **319**, 129.

Da die mittleren Kohlenstoffatome nicht addieren, also inaktiv sind, so haben sie, nach Thiele, keine freien Partialvalenzen mehr, sondern diese haben sich gegenseitig ausgeglichen, was man durch das Schema $C{=}C{-}C{=}C$ ausdrücken könnte. Man kann sich einen solchen Ausgleich so vorstellen, daß die Atome einer Doppelbindung entgegengesetzt positiv und negativ geladen sind $\overset{+}{C}{=}\overset{-}{C}{-}\overset{+}{C}{=}\overset{-}{C}$, wodurch ein System entsteht, das einem Molekularmagneten entspricht.

Denkt man sich nun ein ringförmiges System von drei konjugierten Doppelbindungen, so ist nach dem Gesagten klar, daß sich die Partialvalenzen sämtlich absättigen werden:

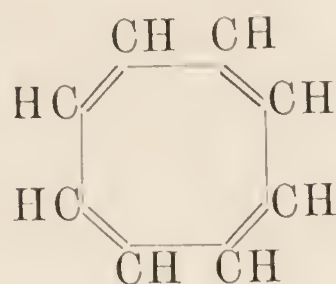


Mittels der Hilfshypothese von Thiele erscheint also das Benzol auch in der Formulierung von Kekulé als gesättigte Verbindung, denn alle Doppelbindungen sind inaktiv, werden aber zwei oder vier Wasserstoffatome an das Benzol addiert, so können die Partialvalenzen sich nicht mehr ausgleichen und es wäre somit klar, daß die Additionsprodukte des Benzols ungesättigte Körper sein müssen.

Diese Betrachtungsweise hat Thiele auch auf Naphtalin und die höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe sowie auf andere sechsgliederige aromatische Substanzen, auf Pyridinabkömmlinge usw. übertragen. Dagegen ist es nach Thiele sehr zweifelhaft, ob auch die fünfgliederigen Ringe, wie sie in Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol usw. vorkommen, so ohne weiteres mit den aromatischen in Parallele zu stellen sind. Wenn auch ihre Derivate sich im Verhalten den entsprechenden Benzolderivaten nähern, so sind sie doch recht leicht angreifbar, und besonders das Furan und Pyrrol zeigen in dieser Hinsicht das Verhalten ungesättigter Verbindungen.

Aber auch dieser sinnreiche Versuch, die Natur des Benzols „als eine Folge seiner Peripherie“ zu erklären, hat sich nicht

halten können. In neuester Zeit (1911) ist es Willstätter und Waser gelungen, das octacyklische Analogon des Benzols, das Cyklooctatetraën:



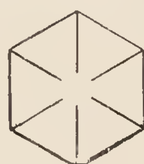
zu gewinnen [1]), welches also vier Doppelbindungen in konjugierter Stellung enthält, die nach der Thieleschen Auffassung, wie im Benzol, sämtlich inaktiv sein müßten. Dies ist aber nicht der Fall. Vom Benzol ist das Cyclooctatetraën vollkommen verschieden und verhält sich wie ein wahres Cycloolefin. Es addiert bei Gegenwart von Platin rasch vier Moleküle Wasserstoff; es reduziert heftig Kaliumpermanganat und addiert Brom sofort; mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverbindung, sondern verharzt.

Aus dieser Verschiedenheit ziehen nun Willstätter und Waser den Schluß, daß der Sättigungszustand der aromatischen Verbindungen nicht auf dem restlosen Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen beruht. Die Kekulésche Formel wäre also ungeeignet, die Verschiedenartigkeit von Benzol und Cyclooctatetraën zu erklären. Die Beständigkeit des Benzols kann nicht mehr als Folge eines Ausgleichs der Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen betrachtet werden. „Die Eigenschaften des Cyclooctatetraëns sind unvereinbar mit dem Bilde vom ringförmigen pollosen Magneten.“ Hinsichtlich der Peripherie sind Cyclooctatetraën und das Benzol nach der Kekuléschen Formel nicht wesentlich verschieden. Daher ist es nach Willstätter und Waser notwendig, für die vierte Valenz eine besondere Art der Absättigung im Benzol anzunehmen, die nur eine zentrische sein kann. Und zwar handelt es sich um eine Absättigung, für welche die Bedingungen bei dem Ring von sechs, aber nicht bei dem von acht Kohlenstoffatomen gegeben sind. Ein Unterschied zwischen diesen besteht in bezug auf die Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum. Diese ist bei dem Achtring größer als zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen. Aus dem olefinischen Verhalten des Cyclooctatetraëns läßt sich

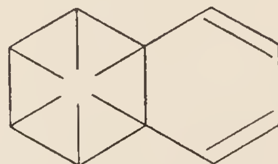
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 3423.

schließen, daß bei der größeren Entfernung des Mittelpunktes die zentrische Absättigung sich nicht einzustellen vermag.

Man kommt also nach diesen Beobachtungen wieder auf die von Baeyer scharf hervorgehobene Ansicht zurück, daß sich im Benzolring sechs Kohlenstoffvalenzen in besonderer Art absättigen müssen. Und so erwacht für das Benzol die Formel von Armstrong und Baeyer wieder zum Leben. Um deutlich zum Ausdruck zu bringen, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen eine Bedeutung zukommt, schlagen Willstätter und Waser vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt zu schreiben:



Auf Grund der zentrischen Formel des Benzols und mit Rücksicht auf die von Bamberger beobachteten Unterschiede zwischen Naphtalin und Benzol nehmen Willstätter und Waser in jenem einen zentrisch abgesättigten und einen olefinisch konstituierten Kern an:



Willstätter gibt aber zu, daß man „bei der Erklärung des Naphtalins die Grenzen des Ausdrucksvermögens unserer Strukturformeln überschreitet“.

In dieser Auffassung erinnert das Naphtalin an viele bicyklische Kondensationsprodukte der o-Diamine und des Brenzkatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Benzol angegliederten Ringe auszeichnen. Eine ähnliche Formel hatte Harries schon im Jahre 1905 für das Naphtalin aufgestellt. Aus dem Verhalten desselben zu Ozon ließ sich nämlich der Schluß ziehen, daß in dem einen Ringe aliphatische Doppelbindungen vorhanden sind, in dem anderen nicht.

Bemerkenswerte Versuche, inwieweit die Eigentümlichkeiten des Naphtalins gegenüber dem Verhalten des Benzols auf andere bicyklische Systeme übertragbar sind, wurden in neuester Zeit (1914) von Fries ausgeführt.

Das Angeführte ist in bezug auf das umstrittene Benzolproblem das neueste Wort der Wissenschaft, aber jedenfalls nicht das letzte.

Die stereochemischen Betrachtungen über Benzol und die Versuche, seine Konfiguration durch Modelle zu versinnbildlichen (Vaubel, Sachse, Erlenmeyer jun. u. a.) sind hier nicht berücksichtigt worden, weil sie isoliert dastehen und keinen Einfluß auf dies Forschungsgebiet ausgeübt haben.

Die Isomerieverhältnisse bei den Substitutionsprodukten des Benzols wurden schon bei der ersten theoretischen Behandlung des Benzolproblems in den sechziger und Anfang der siebziger Jahre klargelegt (s. S. 302 ff.). Die Richtigkeit der damals gemachten diesbezüglichen Schlußfolgerungen haben sich vollkommen bestätigt. Man kennt keine Ausnahme von den damals erkannten Isomeriebeziehungen, welche sich aus der experimentell begründeten Annahme einer vollständigen Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome in dem unsubstituierten Benzol ergaben. Diese Gleichwertigkeit hört aber schon auf, wenn ein Wasserstoffatom im Benzol ersetzt ist. Dann sind die rückständigen fünf Wasserstoffatome nicht mehr im Molekül gleichgestellt, wie aus der Existenz dreier verschiedener Disubstitutionsprodukte hervorgeht, aber auch in ihrer Reaktionsfähigkeit zeigen sie Verschiedenheiten, die bei der weiteren Einwirkung substituierender Agenzien hervortreten. Das Studium der Substitutionsvorgänge beim Benzol hat zur Erkenntnis gewisser Regelmäßigkeiten bei diesen Reaktionen und zur Aufstellung gewisser Substitutionsregeln geführt, die hier, wenn auch nur ganz kurz, berücksichtigt werden müssen.

Die erste Beobachtung, daß bei der Bildung eines Biderivats aus einem monosubstituierten Benzol die Substitution in zwei Richtungen, und zwar einerseits in Ortho- und Para-, andererseits in Metastellung verläuft. wurde im Jahre 1875 von Hübner gemacht, der auch erkannte, daß die chemische Natur des ersten Substituenten im Benzol hierbei bestimmend ist. Im folgenden Jahre stellte Nölting folgende Sätze auf: a) „Wenn sich an der mit 1 bezeichneten Stelle eine neutrale, basische oder schwach saure Gruppe befindet, wie CH_3, Cl, Br, J, NH_2, OH, so entstehen bei Einwirkung von Cl, Br, J, HNO_3 und H_2SO_4 als Hauptprodukt para-1,4-Derivate, neben wechselnden, aber immer geringeren Mengen von ortho-1,2-Derivaten. b) Befindet sich jedoch in 1 eine saure Gruppe, NO_2, COOH, SO_3H, so entstehen durch Einwirkung derselben Agenzien hauptsächlich meta-1,3-Derivate, neben kleinen Mengen von solchen der ortho- und para-Reihe.“ Zu den sauren Gruppen zählte Nölting weiter $COOC_2H_5$, CHO u. a., während $-CH_2.COOH$ und andere ähnliche Gruppen sich wie CH_3

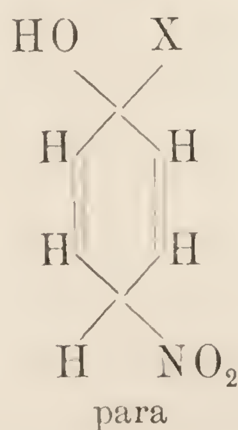
verhalten. Die Substituenten üben also einen „orientierenden Einfluß“ auf die weitere Substitution aus. Die Gruppen, welche Substitution in o- und p-Stellung veranlassen, nannte Lellmann „Substituenten erster Ordnung“ und die, welche in die m-Stellung dirigieren, solche der „zweiten Ordnung“.

Diese Regeln haben sich bei den weiteren Untersuchungen im großen und ganzen bewährt, insofern nämlich, als sie den Tatbestand ziemlich richtig ausdrücken. Nur ist der Unterschied zwischen positiven und negativen Gruppen hier sehr unbestimmt und schwankend. Andere Formulierungen dieser Regelmäßigkeiten sind von Armstrong (1887), Brown und Gibson (1892) und von Vorländer (1902) gegeben worden. Nach der letztgenannten haben bei der Bromierung, Sulfurierung und Nitrierung der Benzolsubstitutionsprodukte, C_6H_5E, die Substituenten einen verschiedenen Einfluß, je nachdem das Element der Seitenkette gesättigt oder ungesättigt ist. Die Gruppen, welche den Eintritt des NO_2 in Metastellung veranlassen, sind neben dem Benzolkerne ungesättigt, $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-COOH$, SO_3H; die den Eintritt in Para- und Orthostellung begünstigenden Gruppen sind neben dem Benzolkerne gesättigt, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-CH_2Cl$, $-CH_2.COOH$. Anilin verhält sich ähnlich wie Phenol.“ Aber auch diese Formulierung teilte das Los der übrigen: sie war nicht allgemein anwendbar, und auf Grund derselben lassen sich keine sicheren Prognosen machen.

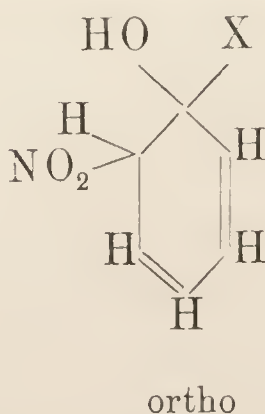
Um diese eigentümlichen Verhältnisse zu erklären, sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden von Armstrong, Kehrmann, Bamberger, Flürschheim und Obermiller. Der Erstgenannte nahm in dem einen Falle (o- und p-Stellung) eine vorausgehende Addition am Benzolkern, in dem anderen (m-Stellung) eine solche an dem bereits vorhandenen Substituenten an. Kehrmann (1890) wollte den Ort, wo ein Substituent eintritt, auf die Gewichtsgröße des bereits vorhandenen Substituenten zurückführen. Bamberger (1893) sprach die Meinung aus, daß die Entstehung von o- und p-Derivaten auf einer indirekten Substitution beruht, indem zunächst eine Derivatbildung an der Seitenkette und nachher eine Umlagerung in das Benzolsubstitutionsprodukt stattfinden sollte. Bei der Sulfurierung von Anilin entsteht demnach zunächst Anilinsulfat, welches beim Erhitzen in Sulfanilsäure und Anilin-o-sulfonsäure übergeht. Die indirekte Substitution führt tatsächlich zu o- und p-Derivaten, aber diese können auch durch direkte Substitution gebildet werden. Flürsch-

heim (1902) hat sich bei seinen Erklärungsversuchen an Werners Anschauungen über die Valenz angelehnt, und Obermiller[1]) ist der Meinung, daß die in verschiedener Richtung dirigierenden Gruppen die Reaktionsfähigkeit der o- und p-ständigen Wasserstoffatome entweder begünstigen oder hemmen. In letzterem Falle findet die Substitution in m-Stellung statt. Diese Hemmungen wären sterische Behinderungen. Holleman, welcher im Laufe der letzteren Jahre dieses Gebiet systematisch behandelt hat, äußert, „daß alle Versuche, welche bis jetzt gemacht sind, um die Gesetzmäßigkeiten, welche den Ort bestimmen, wo ein zweiter Substituent im Kern eintritt, zu ergründen, vollkommen fehlgeschlagen sind."

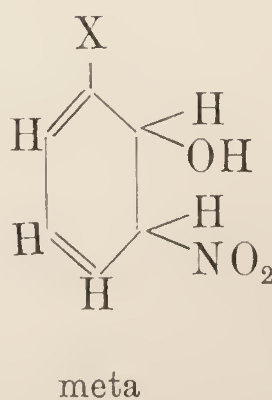
Holleman hat selbst in seinem Werke „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern"[2]) (1910), in welchem das Problem ausführlich und kritisch behandelt und auch die quantitative Seite berücksichtigt wird, Andeutungen zu einer Erklärungsweise gegeben, die sich den Thieleschen Untersuchungen und Betrachtungen über die konjugierten Doppelbindungen anschließt und auf die Annahme, daß der Substitution eine Addition vorausgeht, gründet. Sie läuft darauf hinaus, daß die Additionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß des schon vorhandenen Substituenten (X in Stellung 1) an den Stellen 1, 6 und 1, 4 vergrößert oder verkleinert wird, an den Stellen 2, 3 aber nur wenig Veränderung erleidet. „Es darf", sagt er, „für sehr wahrscheinlich gehalten werden, daß einer Substitution im Benzolkern eine Addition vorausgeht. Wird z. B. C_6H_5X nitriert, so ist primär eine Addition nach nachstehenden Formeln



para



ortho



meta

anzunehmen, gefolgt durch Abspaltung von Wasser, wodurch der weniger stabile Sechsring mit zwei Doppelbindungen wieder zum stabilen Benzolring zurückkehrt. Welches dieser drei Additions-

[1]) Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909.
[2]) Leipzig 1910.

schemata mit darauffolgender Abspaltung, d. h. welcher Typus der Substitution auftritt, das muß durch die Geschwindigkeit dieser Reaktionen beherrscht werden. Beschleunigt X die Reaktion, so findet Substitution nach para-ortho-Stellen statt, und zwar ausschließlich, wenn X einen großen, beschleunigenden Einfluß hat. Denn in diesem Falle wird die Menge des meta-Derivats, welche sich gleichzeitig bilden kann, so gering, daß dieselbe nicht mehr bestimmbar ist. Beschleunigt aber X die Reaktion nicht so ansehnlich, dann werden sich auch noch gewisse Mengen der meta-Verbindung bilden können. — — Hat X eine verzögernde Wirkung, dann steht die Addition an der doppelten Bindung 2, 3 im Vordergrund."

Wenn auch solche Betrachtungen einigen Einblick in die Ursache geben, aus welcher bei der Einführung eines zweiten Substituenten im monosubstituierten Benzol entweder para-ortho-Derivate oder hauptsächlich das meta-Derivat sich bildet, so ist damit für die Vorhersage, wohin ein gegebener Substituent einen zweiten dirigieren wird, noch nichts gewonnen, denn es läßt sich im Spezialfall kein Merkmal angeben, woraus man im voraus erkennen kann, ob ein anwesender Substituent beschleunigend oder verzögernd auf die Addition am konjugierten System einwirken wird. „Man wird", sagt Holleman, „vorläufig nur als Tatsache zu registrieren haben, daß die Halogene, die Amido-, Hydroxyl- und Alkylgruppe nach para-ortho-Stellen, die Carboxyl-, Sulfo-, Nitro- und Acetylgruppe nach der meta-Stelle orientieren, um nur die wichtigsten zu nennen. Wohl aber scheint es möglich zu sein, aus dem Verhalten dieser Substituenten abzuleiten, wie andere von ihnen derivierende Substituenten orientieren werden." Die diesbezüglichen Voraussagungen Hollemans stimmen in den einfacheren Fällen mit den gefundenen Tatsachen gut überein.

Die Frage nach der Konstitution der aromatischen Verbindungen und vor allem nach der des Benzolkerns hat, seit Kekulé seine Benzoltheorie aufstellte, einen hervorragenden Platz in der Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie eingenommen. Wir sind deshalb der Entwickelung dieser Frage bis auf die letzte Zeit gefolgt. Wie aus der Schilderung hervorgeht, war sie, und besonders während der letzten Zeit, in nahem Zusammenhang mit der Frage gestellt, wie die Zusammensetzungsverhältnisse bei den ungesättigten Verbindungen, das „Ungesättigtsein" überhaupt, zu verstehen sind.

Diese Frage wurde, wie in einem anderen Zusammenhang erwähnt ist, schon während der frühesten Zeit der Strukturchemie aufgenommen, und zwar bei den ersten Versuchen, die Konstitution der organischen Verbindungen auf der Basis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und dessen unbegrenzten Vermögens zur Selbstbindung zu erklären. Man blieb bei der Annahme von zwei- und dreifachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Durch diese Hypothese konnte auch in den nicht gesättigten Verbindungen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs formell zum Ausdruck kommen, ohne daß freie Valenzen angenommen werden. Irgend eine Erklärung von der chemischen Natur der ungesättigten Verbindungen gab die Hypothese nicht, und zunächst auch nicht dafür, warum diese wiederholten Bindungen — weit entfernt davon, eine festere Annäherung der Atome zu sein — im Gegenteil den Körpern eine größere Reaktivität geben. Hilfsvorstellungen wurden hier nötig.

Eine solche fand sich in Baeyers schon erwähnter Spannungstheorie (1885) (S. 348). Ausgehend von stereochemischen Überlegungen gelangte Baeyer zu der Ansicht, daß bei der Doppelbindung eine starke Ablenkung der beteiligten Valenzen von ihrer ursprünglichen Richtung stattfinden muß. Durch diese zwangsweise Ablenkung wird in dem Molekül eine gewisse Spannung erzeugt, die sich darin äußert, daß bei der Einwirkung geeigneter Agenzien eine Doppelbindung aufgespalten und eine Verbindung mit normalen Valenzrichtungen, d. h. mit einfacher Bindung, zurückgebildet wird. Bis zu einem gewissen Grade konnte diese Theorie den betreffenden Verhältnissen Rechnung tragen, ließ aber im Stiche bei den Erscheinungen der Addition bei mehrfach ungesättigten Verbindungen.

Auch der Modifikation und Erweiterung, welche Thiele (1899) der Lehre von den Doppelbindungen gab und welche gerade die letztgenannten Verbindungen berücksichtigte, ist schon oben bei Besprechung des Benzolproblems gedacht worden. Durch die Annahme, daß bei einer Doppelbindung die beiden Affinitäten sich nicht vollständig gegeneinander absättigen, sondern daß Affinitätsreste oder Partialvalenzen übrig und verfügbar bleiben, wollte er die für den ungesättigten Zustand charakteristischen Additionsreaktionen erklären. Die hinzutretenden Atome beanspruchen zunächst je eine freie Partialvalenz und sodann durch Aufspaltung der Doppelbindung eine ganze Affinität. Zu dieser Auffassung wurde Thiele durch die Erscheinungen, welche bei Verbindungen mit benachbarten Doppelbindungen hervortreten, geführt. Hierbei

kamen besonders Fittigs Untersuchungen über die Piperinsäure, sowie die von Baeyer und Rupe über Mukonsäure in Betracht. Diese Säuren enthalten die Gruppe C=C—C=C, oder sogenannte konjugierte Doppelbindungen. Sie addieren nun Wasserstoff (und Brom) nicht, wie man erwarten könnte, an zwei aneinander doppelt gebundene Kohlenstoffatome, sondern an die Enden des Systems. Aus der Mukonsäure, $CO_2H.CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$, welche also die Doppelbindungen in α,β- und γ,δ-Stellung enthält, entsteht bei der Reduktion mit Natriumamalgam die β,γ-Hydromukonsäure, $CO_2H.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$. Solche Verschiebungen der Doppelbindung, welche in vielen Fällen beobachtet waren, konnten mittels der gewöhnlichen Doppelbindungshypothese nicht erklärt werden. Dagegen werden sie, wie schon früher erläutert (S. 459), verständlich bei der Thieleschen Annahme von Partialvalenzen, indem ein Ausgleich der Affinitätsreste bei den mittleren Kohlenstoffatomen gedacht werden kann.

Wir können hier auf diese Hypothese von Partialvalenzen nicht näher eingehen, wollen aber noch bemerken, daß sie sich nicht nur auf Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, sondern auch auf andere Doppelbindungen, wie C=O, N=N usw. bezieht, also auf ungesättigte Verbindungen in weiterem Sinne des Wortes.

Die Thielesche Hypothese hat in den folgenden Jahren eine lebhafte Diskussion über die betreffenden Vorgänge hervorgerufen (Knoevenagel, Erlenmeyer jun., Vorländer, Michael u. a.) und wurde überhaupt günstig aufgenommen und als brauchbare Hilfshypothese erkannt. „Sie hat Interpretationen ermöglicht, die ohne sie nicht so einfach und plausibel zu geben waren, ja, sie hat die Weiterentwickelung in Fluß gebracht und neuen Zielen zugeführt“ (Henrich)[1]. Versuche, die Partialvalenztheorie stereochemisch zu erklären, sind von Knoevenagel und Erlenmeyer jun. gemacht worden (1900). Der Letztgenannte schloß sich doch nur mit einer gewissen Reserve der Theorie an, indem er geltend machte, daß die Additionen auch ohne die Annahme von Affinitätsresten zu verstehen sind. Von den Untersuchungen und Betrachtungen, welche auf die Thielesche Hypothese weiter gebaut haben, ist besonders die von Borsche „Über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen“ (1910) zu erwähnen, welche eine nähere Abschätzung des Affinitätsüberschusses zum Zwecke hatten.

---

[1] l. c., S. 77.

Trotz ihrer Anwendbarkeit erwies sich die Lehre von den Partialvalenzen deshalb als nicht recht befriedigend, weil sie nur den formalen quantitativen Verhältnissen Rechnung trug, die qualitativen Beziehungen aber unberücksichtigt ließ. Weitere Untersuchungen von Straus, Hinrichsen u. a. ergaben, daß die von Thiele als Regel betrachtete Addition in 1,4-Stellung bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen keineswegs allgemein gültig ist, daß sie im Gegenteil nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten kann. Namentlich Hinrichsen (1909) hat diese Verhältnisse eingehend behandelt und ist zu dem Schlusse gekommen, „daß der Reaktionsverlauf bei Anlagerungen an konjugierte Doppelbindungen, neben kinetischen und stereochemischen Verhältnissen, in erster Linie bedingt ist durch die rein qualitativen Beziehungen, welche einerseits zwischen den zu addierenden Atomen selbst, andererseits zwischen letzteren und den im ungesättigten Molekül bereits vorhandenen Atomen und Atomgruppen herrschen". Hinrichsen will den Verlauf der Addition an ungesättigten Verbindungen auf den verschiedenen elektrochemischen Charakter des Addenden und der einzelnen Gruppen des addierenden Moleküls zurückführen, wie dies Michael und Vorländer schon früher getan haben.

In der letzten Zeit ist die Aufmerksamkeit auch besonders auf die „negative" Natur der ungesättigten Gruppierungen gerichtet worden. Die Ausdrücke positiv und negativ, wie sie durch die Typentheorie in die Strukturchemie übergingen, wurzeln zwar in der elektrochemischen Theorie, haben aber nicht die direkte Bedeutung von elektropositiv und elektronegativ gehabt, sondern beziehen sich auf die chemischen Gegensätze Basis und Säure. Die negative Natur einer Atomgruppe äußert sich also in einem acidifizierenden Einfluß oder in einem Verringern der basischen Eigenschaften bei Verbindungen, welche solche besitzen. Eine solche negative Natur, im Gegensatz zu den positiven Alkylen, wurde schon früh bei Phenyl und analogen aromatischen Radikalen wahrgenommen. Diese tritt zunächst in ihren Hydroxyl- und Aminverbindungen hervor. V. Meyer wies (1872) nach, daß, wenn an einem mit mehreren Wasserstoffatomen beladenen Kohlenstoffatom ein Wasserstoff durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, ein anderes Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoffatom sauren Charakter erhält, d. h. es wird „aufgelockert" und durch Metalle ersetzbar. Auf eine ähnliche Wirkung der Gruppen $CH_3.CO$, $COOC_2H_5$ usw. war die große Reaktionsfähigkeit und die leichte

Vertretung des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch Metalle in Acetessigester, Malonsäureester usw. zurückzuführen.

Später (1882 u. ff.) haben dann Haller, Held, Henry u. a. gezeigt, daß auch die Cyangruppe in Malonitril, Cyanessigester und Cyanacetophenon den Wasserstoffatomen, welche an dem gleichen Kohlenstoffatom sitzen wie sie, sauren Charakter zu erteilen vermag, und Lovén hat Untersuchungen über die negative Wirkung der Sulfogruppe angestellt. Eine systematische Reihe von Arbeiten über diese Frage führten V. Meyer und seine Schüler aus (1887), und zwei Jahre später hat Haller als Resultat langjähriger Arbeiten eine Abhandlung veröffentlicht, betitelt „Influence, qu'exerce sur certains corps neutres l'introduction dans leurs molécules de radicaux dits ‚négatifs'". Die Radikale, welche nach Haller, in Methan eingeführt, einen acidifizierenden Einfluß auf den Wasserstoff ausüben, sind: $-NO_2$, $-SO_2$, $-SO_3R$, $-CN$, $=CO$, $-CHO$, $-CO_2R$, $-N_2-$ und $-\overset{\|}{C}-$.

Aus den Untersuchungen Baeyers über die hydrierten Phtalsäuren, Marckwalds über das Inden und Claisens über die Oxymethylenverbindungen ging hervor, daß auch die Vinylengruppe $-CH{=}CH-$ eine negative Wirkung ausüben kann, und dies nicht nur in Ringsystemen, sondern auch in offener Verkettung. Henrich[1]) zeigte, daß die negative Natur eine ganz allgemeine Eigenschaft der Äthylenbindung ist. Daß sie auch der Acetylenbindung zukommt, ergibt sich aus der Existenz und Beständigkeit der Carbide. Eine Zusammenstellung aller auf diesem Gebiete bekannten Erscheinungen führte Henrich zu der wichtigen Einsicht, daß in allen negativ wirkenden Atomgruppen „die mehrwertigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung aneinander gekettet sind" und daß „je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, um so stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe". „Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch zu sein, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden vorkommen." Die mehrfache Bindung der Atome aneinander kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie angesehen werden. Es war dies ganz in Übereinstimmung mit der von Blomstrand, von seinem elektrochemischen Standpunkt aus, schon 1869 ausgesprochenen Meinung, „daß ein vorherrschend

---

[1]) Über die negative Natur ungesättigter Radikale. Erlangen 1900.

positives oder negatives Element, wenn es mit voller Kraft positiv oder negativ wirkt, immer die niedrigste Sättigungsstufe einnimmt“.

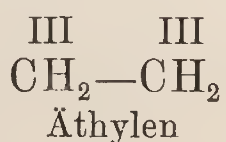
In den Leitfähigkeitsbestimmungen bei Säuren und Basen (Ostwald u. a.), also in ihren Dissoziationskonstanten, glaubte man ein scharfes Merkmal zur Unterscheidung von positiven und negativen Gruppen in Händen zu haben. Wie Vorländer hervorgehoben hat (1902), besteht indessen keine allgemein gültige Beziehung zwischen der Natur der Radikale und dem elektrischen Leitvermögen von Basen und Säuren. Dieselben Elementgruppen können bald positive, bald negative Wirkungen ausüben, je nach der individuellen Natur der Verbindungen. Sie haben eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht. Die letztgenannten üben eine reaktionserleichternde oder auflockernde Wirkung aus, die Vorländer „reaktive Wirkung“ nennt. Dieser reaktive Einfluß der ungesättigten Radikale ist nach ihm nicht mit der sogenannten negativen Natur identisch, wie man angenommen hat, sondern er kommt sowohl neben den negativen als den positiven Äußerungen der Elemente zur Geltung. „In Anbetracht solcher Verhältnisse“, sagt Vorländer, „bin ich der Ansicht, daß man die Bezeichnung der Elementgruppen als positive und negative ganz vermeiden muß.“

Für die Frage über das Wesen der „mehrfachen Bindungen“ sind auch die physikalischen Eigenschaften der ungesättigten Körper in Betracht gezogen worden. Was zunächst ihr thermisches Verhalten betrifft, so geht aus ihrer Bildungswärme, nach Untersuchungen von Thomsen, Horstmann u. a., hervor, daß sie energiereicher als die gesättigten Verbindungen sind, was mit ihrem chemischen Verhalten in Übereinstimmung steht, aber nicht der Vorstellung entspricht, welche durch unsere Strukturformeln erweckt wird. Weiter sind hierbei das Molekularvolumen und die Molekularrefraktion von Bedeutung. Die Untersuchungen über das Molekularvolumen rühren hauptsächlich von Horstmann her (1887), während wir umfassende Arbeiten über den Einfluß der Konstitution auf die Molekularrefraktion in erster Linie Brühl (in den achtziger und neunziger Jahren) und in der neuesten Zeit Auwers und Eisenlohr verdanken. Diese beiden Konstanten, welche als ein Maß des von den Molekülen eingenommenen Raumes betrachtet werden können, weisen übereinstimmend für die Äthylenbindung größere Werte auf als für die einfach gebundenen Kohlen-

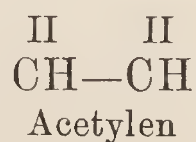
stoffatome, und noch mehr steigen die Zahlen für Körper der Acetylenreihe an. Hieraus folgt also, daß der Raum, den die Moleküle ungesättigter Körper einnehmen, größer ist als im Falle einfacher Bindung; die Atome müssen demnach weiter voneinander entfernt sein. Dieses gilt natürlich für die ungesättigten Verbindungen im weitesten Sinne des Wortes, also auch für solche, die doppelt gebundenen Sauerstoff, wie die Aldehyde usw., enthalten. Die „Doppelbindung“ bedeutet also keine dichtere Aneinanderlagerung der Atome, sondern im Gegenteil eine lockerere Verkettung als die einfache Bindung.

Die Hypothese von mehrfachen Bindungen, wie sie seit 50 Jahren in unseren Strukturformeln zum Ausdruck kommen, gibt also, auch in der von Thiele modifizierten Gestaltung, keine befriedigende Erklärung der tatsächlichen Verhältnisse. Wenn sie dessen ungeachtet in ihrer landläufigen Form noch beibehalten wird, so geschieht dies, weil sie in vieler Hinsicht bequem ist und unstreitbare formale Vorzüge hat und außerdem, weil durch sie die Stereoisomerie bei den ungesättigten Verbindungen sich in befriedigender Weise deuten läßt. „Die Doppelbindung ist, genau genommen, nur der Ausdruck der strukturchemischen Theorien für die experimentelle Beobachtung, daß eine Gruppe sich ungesättigt verhält.“

In der ersten Periode der Strukturchemie war, wie schon hervorgehoben wurde (S. 261), auch eine andere Deutung der ungesättigten Verbindungen in Betracht gezogen worden, nämlich die Annahme von „Lücken“ oder freien Affinitäten am Kohlenstoff. Diese Hypothese wurde aus schon erläuterten Gründen von den meisten Chemikern verworfen, aber doch nicht vollständig beseitigt. Sie hat sich später wieder geltend gemacht. Ein Anhänger derselben war Lossen, der sich viel mit Valenzfragen beschäftigte. „Meine Betrachtungsweise“, sagt er, „kennt keine sogenannten mehrfachen Bindungen mehrwertiger Atome.“ Für diese Auffassung, daß also die Kohlenstoffatome in den ungesättigten Verbindungen ihre Maximalvalenz nicht ausnützen, und also dreiwertig oder zweiwertig fungieren können,



Äthylen



Acetylen

ist in neuester Zeit namentlich Hinrichsen eingetreteu. Als Argumente führt er nicht nur die große Reaktionsfähigkeit (den größeren Energieinhalt), sondern auch die Negativität der Verbin-

dungen mit Äthylen- und Acetylenbindung an, was ja mit dem schon erwähnten Blomstrandschen Satze im besten Einklang steht. Weiter scheint ihm die große Beständigkeit des Äthylens und noch mehr des Acetylens bei hoher Temperatur für eine niedrige Wertigkeitsstufe des Kohlenstoffs in diesen Verbindungen zu sprechen, denn nach van't Hoff hat die Temperatur auf die Atomigkeit in der Weise Einfluß, daß bei höheren Wärmegraden weniger Affinitäten betätigt sind als bei niedrigeren. Und schließlich würde mit dieser Annahme eine willkürliche Schranke zwischen den unorganischen und organischen Körpern wegfallen, denn bei jenen kommt man ja nicht ohne Annahme freier Valenzen aus. „Wir können nicht nur, sondern müssen auch zur Erklärung der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen unbetätigte Affinitäten annehmen", ist die Schlußfolgerung, zu der Hinrichsen kommt. Dieses „Müssen" inbetreff der gewöhnlichen ungesättigten Verbindungen wird aber noch keineswegs allgemein anerkannt. Teils hat man hierfür sachliche Gründe, teils spielt wohl hier auch eine gewisse Trägheit des chemischen Gefühls mit.

Ganz abgesehen von der noch unklaren Sachlage bei den gewöhnlichen, als ungesättigt bezeichneten Verbindungen, ist aber die Frage, ob der Kohlenstoff in organischen Zusammensetzungen mit geringerer Wertigkeit als vier auftreten kann, in positiver Richtung entschieden worden. Dieses überzeugend bewiesen zu haben, ist das Verdienst Nefs, der in einer Reihe von Untersuchungen, die er in den neunziger Jahren und später veröffentlichte, originelle Ideen auf dem Gebiete der organischen Chemie vorgebracht hat. Im Kohlenoxyd lag ja immer das Beispiel einer Verbindung vor, in der Kohlenstoff zweiwertig fungiert. Nef hat außer Zweifel gestellt, daß dies als Ausnahme betrachtete Verhalten in vielen Gruppen organischer Verbindungen sich wiederfindet. Er wies nach, daß auch in der Blausäure, in den Isocyaniden, R.N=C, in der Knallsäure (Carbyloxim, C=N.OH)[1]), in den mono- und dihalogensubstituierten Acetylenen und in anderen organischen Substanzen ein bivalentes Kohlenstoffatom

[1]) Mit dem Studium der so einfach zusammengesetzten, aber doch geheimnisvollen Knallsäure waren seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zahlreiche Forscher beschäftigt. Ihre Natur als Carbyloxim wurde von Nef (1894) festgestellt. Diese Zusammensetzung war aber schon von Scholl (1890) in Betracht gezogen worden. Über die Entwickelung der Knallsäurechemie siehe: R. Scholl, Entwickelungsgeschichte und kritisch experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate. München und Leipzig 1893.

vorhanden ist. Die große Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen, ihre Giftigkeit usw., betrachtet er als eine Äußerung dieser niedrigen Wertigkeit. Er denkt sich zwei untätige Affinitäten als latent infolge gegenseitiger Absättigung. Eine geringe Menge der Moleküle würde doch freie Affinitäten enthalten.

Daß der Kohlenstoff unter Umständen auch trivalent, d. h. mit einer ungesättigten Affinität auftreten kann, ist, nachdem die monomolekulare Zusammensetzung des Triphenylmethyls und der analogen „freien Kohlenwasserstoffradikale“ sichergestellt wurde, bewiesen (S. 418 f.).

XXII.

Die künstlichen Teerfarbstoffe. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. Die Ursache der Farbe. Chromoisomerie. Halochromie. Fluoreszenzerscheinungen in Beziehung zur Konstitution. Neue Auffassungen über die Valenz.

„Gleich einem bunten Blumenfelde schmückt die Fülle von künstlichen Farbstoffen das Gebiet der organischen Chemie.“

Keine Eigenschaft der Körper ist dem Beobachter so unmittelbar in die Augen springend wie die Farbe. Sie hat auch von jeher ein besonderes Interesse geweckt. Der Ursprung der Farbe und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe ist aber ein Problem, an dessen Lösung man sich erst in neuerer Zeit gewagt hat. Es war auffallend, daß, während die organische Natur den Eindruck reicher und bunter Farbenpracht gibt, die ganz überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen farblos ist. Unter den künstlichen Kohlenstoffverbindungen waren bis in die fünfziger Jahre nur ganz vereinzelte farbige Körper bekannt. In letzterer Hinsicht hat sich die Sachlage allmählich geändert. Wie schon in einem früheren Kapitel erwähnt worden ist, wurden am Ende der fünfziger Jahre die ersten künstlichen Farbstoffe gewonnen. Ihre Zahl hat sich in rascher Folge vermehrt. Die farbigen organischen Verbindungen sind keine Seltenheit mehr, wenn auch immerhin die farblosen Körper die große Mehrzahl bilden.

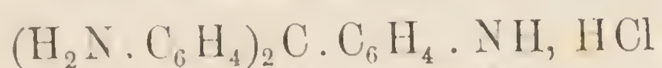
Die künstlichen organischen Farbstoffe waren in den letzten 50 Jahren der Gegenstand einer emsigen Arbeit. Die organisch-chemische Forschung und ihre spezielle Technik hat hier in praktischer und ökonomischer Hinsicht ihre größten Erfolge erzielt. Auf eine Besprechung der Entwickelung unserer Kenntnisse von diesen Stoffen müssen wir hier aber verzichten. Nur eine ganz

kurze Übersicht der neu zugekommenen Farbstoffgruppen kann hier in Frage kommen. Fast alle diese künstlichen Farbstoffe sind sogenannte Teerfarbstoffe, d. h. werden aus Materialien bereitet, die direkt oder indirekt aus dem Steinkohlenteer stammen (wie Benzol und seine Homologen, Phenol, Kresol, Naphthalin, Anthracen, Chinolin usw.).

Es waren zuerst die Rosanilinsalze (aus Anilin), welche das Interesse auf sich zogen (s. S. 235). Durch Alkylierung wurden violette Farbstoffe (Hofmanns Violett u. a.) und durch Anlagerung von Alkylhaloiden zu diesen grüne Farbstoffe (Jodgrün, Methylgrün) gewonnen, während Einführung von Phenylgruppen blaue Farbstoffe lieferte. Durch Überführung in Sulfosäuren wurden mehrere dieser Farbstoffe löslich gemacht (Säurefuchsin, Wasserblau).

Man glaubte anfangs, daß das Anilinrot durch Oxydation des Anilins gebildet wäre. Hofmann fand aber (1863) zu seiner Verwunderung, daß reines Anilin kein Anilinrot gibt, wohl aber das unreine höher siedende Handelsanilin. Er schloß hieraus, daß dieses „eine von normalem Anilin verschiedene Base enthalten müsse, deren Mitwirkung für die Entstehung des Anilinrots unentbehrlich sei“. Das Rätsel wurde gelöst, als es Hofmann gelang, das Toluidin aus den Anilinölen abzuscheiden und als er nachwies, daß auch dieses nicht allein, wohl aber mit Anilin gemischt, den Farbstoff liefert. Die Formel des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$, war von Hofmann festgestellt worden, und die Bildung dieser 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Base aus 1 Mol. Anilin (6 C-Atome) und 2 Mol. Toluidin (14 C-Atome) war jetzt klar. Rosenstiehl erkannte (1869), daß auch eine niedere Homologe des Rosanilins, das Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3, H_2O$, existiert. Durch die wichtigen Untersuchungen von E. und O. Fischer (1878) wurde die Konstitution der Rosaniline klargestellt. Sowohl durch Abbau der Farbstoffe als durch Synthese konnten sie nachweisen, daß die farblosen Reduktionsprodukte der Rosaniline, Paraleukanilin und Leukanilin, die Triamidoderivate des Triphenylmethans bzw. Diphenyltolylmethans sind, während die Farbstoffbasen selbst als Oxyderivate dieser Leukoverbindungen betrachtet werden konnten, z. B. die Pararosanilinbase als $(NH_2 . C_6H_4)_3C . OH$. Die Salze dieser Basen mit Säuren sind indessen keine Hydroxylverbindungen mehr, sondern entstehen unter Austritt von Wasser. E. und O. Fischer interpretierten die Reaktion in der Weise, daß beim Zutritt der Säure ein inneres Imid gebildet wird,

während Rosenstiehl (1880) annahm, daß die Säure in Reaktion mit der Carbinolgruppe tritt.



$(H_2N \,.\, C_6H_4)_2C \,.\, C_6H_4 \,.\, NH,\ HCl$

Parafuchsin nach E. und O. Fischer



$(H_2N \,.\, C_6H_4)_3C \,.\, Cl$

Parafuchsin nach Rosenstiehl.

Als ein Diamidoderivat des Triphenylmethans erwies sich das aus Dimethylanilin und Benzaldehyd erhaltene Malachitgrün (O. Fischer, Döbner, 1878). Die Kenntnis der den Rosanilinen entsprechenden Oxyfarbstoffe, der Aurine (Rosolsäure), verdankt man in erster Linie Caro, Graebe und Zulkowski.

Die Phtaleine, welche auch den Triphenylmethanfarbstoffen angehören, wurden von Baeyer (1871) entdeckt, der sie durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen erhielt, unter diesen Phenolphtaleïn und Fluoresceïn. Das prachtvoll gefärbte Eosin (Tetrabromfluoresceïn) stellte Caro dar (1873).

Eine scharf begrenzte Gruppe bilden die Azofarbstoffe. Wie erwähnt, wurden sie schon Mitte der sechziger Jahre technisch bereitet. Aber erst mit dem Jahre 1876 erhielten sie größere technische Bedeutung mit dem Chrysoidin von Witt und Caro, denen sich dann die Tropaeoline, Ponceau, Echtgelb und andere anschlossen. Sie sind Amido- und Oxyderivate beziehungsweise deren Sulfosäuren von Azobenzol, Azotoluol und Azonaphtalin. Die Disazofarbstoffe (zwei Azogruppen enthaltend), zu denen mehrere technisch wichtige Farbstoffe gehören (Biebricher Scharlach, Kongorot, Toluylenbraun u. a.), wurden zuerst von G. Schultz (1881) gewonnen.

Die Synthese der wichtigsten unter den Anthracen- oder Anthrachinonfarbstoffen, das Alizarin, durch Graebe und Liebermann (1869) ist schon in anderem Zusammenhange erwähnt worden. Zahlreiche andere Farbstoffe dieser Gruppe sind im Laufe der Jahre dargestellt worden. Sie sind alle Oxyderivate des Anthrachinons (Oxyketonfarbstoffe). Aus dem β-Aminoanthrachinon hat Bohn (1901) zwei wichtige Küpenfarbstoffe erhalten, Indanthren und Flavanthren, an deren weiterer Erforschung Scholl und andere tätig waren.

Unter den Chinolin- und Akridinfarbstoffen haben wir zu beachten das Chinolinrot, welches von Jacobsen (1883) entdeckt wurde, sowie Chinolingelb (Chinophtalonsulfosäure, Jacobsen und Reimer, 1883) und das Chrysanilin (Diamidophenylakridin), welches schon Hofmann (1862) als Nebenprodukt bei der Fuchsindarstellung gewann. Seine Konstitution wurde von O. Fischer

aufgeklärt (1884). Zu den Chinolinfarbstoffen gehören auch die längst bekannten prachtvollen Cyanine, mit deren Erforschung sich in neuester Zeit Vongerichten, A. Kaufmann u. a. beschäftigt haben.

Eine wichtige Gruppe bilden die Chinonimidfarbstoffe, welche sich von den Imiden des Chinons (auch o-Chinons) und seinen Analogen ableiten. Zu ihnen gehören die Indamine (z. B. Toluylenblau) und die Indophenole, welche namentlich von Witt (1879), Nietzki (1883) und Möhlau (1885) untersucht wurden. Dieser Farbstoffgruppe schließen sich einige schwefelhaltige Farbstoffe (Thiazine und Thiazone) an, wie Lauths Violett oder Thionin (1876) und Methylenblau (Caro, 1877, Bernthsen, 1884, Gnehm), sowie eine Reihe blauer Farbstoffe, die als Oxazine und Oxazone anzusehen sind, wie Naphtolblau, Nilblau u. a. (Meldola, Möhlau).

Zu den Azinfarbstoffen (Phenazine) gehören die Eurhodine, Rosinduline und Safranine, welche Amido- bzw. Diamidophenazine sind, und die entsprechenden Oxyverbindungen, Eurhodole und Safranole, die in den achtziger Jahren entdeckt wurden, und deren Kenntnis wir besonders Witt, Nietzki, O. Fischer und Kehrmann verdanken. Mit diesen verwandt sind die schon am Ende der sechziger Jahre von Caro und Dale, sowie Griess und Martius zuerst dargestellten Induline. Auch der zuerst technisch dargestellte Anilinfarbstoff, Perkins Mauvein, gehört hierher.

Ein eigenartiger Farbstoff mit sehr komplizierter Zusammensetzung ist das Anilinschwarz, welches Ligthfoot im Jahre 1863 gewann durch Oxydation des salzsauren Anilins mit Kaliumchlorat. Über seine Zusammensetzung, mit deren Erforschung viele Chemiker sich beschäftigt hatten (Suida, Nietzki), ist erst in neuester Zeit Klarheit gewonnen worden (Willstätter, Green).

Die künstliche Bildung des Indigos und der Flavonfarbstoffe wurde schon an anderer Stelle berücksichtigt. Der dem Indigo entsprechende Thioindigo, in dem die zwei H-Gruppen durch Schwefelatome ersetzt sind, ist zuerst von Friedländer (1905) gewonnen worden. Diese weiter ausgestaltete Entdeckung hat zur Auffindung einer großen Zahl wichtiger Farbstoffe der Thioindigoreihe geführt. Die indigoiden Farbstoffe überhaupt — es genügt zu erinnern an die neuen Ciba- und Helindonfarbstoffe — sind in der letzten Zeit ein beliebtes und viel Interesse bietendes Forschungsfeld gewesen.

Gleich einem bunten Blumenfelde schmückt diese Fülle von künstlichen Farbstoffen das Gebiet der organischen Chemie. Liebigs Impulse, Hofmanns klassische Untersuchungen über die organischen Basen und Kekulés Benzoltheorie haben dieses Feld geschaffen, dessen weitere Bearbeitung von Forschung und Technik in glücklicher Vereinigung übernommen worden ist. Deutschland ist hier an der Spitze gegangen. Das größte Verdienst um die technische und ökonomische Verwertung der Entdeckungen und Resultate der wissenschaftlichen Forschung auf diesem Gebiete kommt der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (Caro, Bernthsen), den Farbwerken von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. und der Farbenfabrik von Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld zu [1]).

In dem Maße, wie die Konstitution dieser verschiedenartigen Farbstoffe — sowie die der in der Natur vorkommenden — meistens erst nach langwierigen, schwierigen Untersuchungen aufgeklärt wurden, war man bemüht, den Zusammenhang zwischen der Farbe, also der Fähigkeit, nur gewisse Lichtstrahlen zu reflektieren, und ihrem molekularen Bau zu ermitteln [2]). Gräbe und Liebermann waren die ersten, welche im Jahre 1868, anläßlich ihrer Untersuchungen über Alizarin und Purpurin, diese Frage erörterten [3]). Sie machten darauf aufmerksam, daß die Farbstoffe durch Aufnahme von Wasserstoff in farblose Verbindungen übergehen, und äußerten: „Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddiert, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer

---

1) Zahlreiche Werke sind erschienen, welche eine Zusammenstellung bzw. Übersicht der Teerfarbstoffe zu geben bezwecken. Es können folgende hier angeführt werden: G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe, 1. Aufl. 1882, 3. Aufl. 1900, Braunschweig. R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 5. Aufl., 1906. H. Th. Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, Berlin 1914. G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 4. Aufl., Berlin 1902. Periodisch erscheint seit 1888: P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

2) Siehe unter anderen: H. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **9**, Heft 8, 1904); H. Kauffmann, Die Auxochrome (Ebenda **12**, Heft 1—3, 1907); H. Ley, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig 1911; Smiles, Chemische Konstitution und chemische Eigenschaften. Deutsche Bearbeitung von R. O. Herzog, Berlin 1914, S. 361 ff.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **1**, 106.

innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhang im Molekül notwendig ist, enthalten." Eine solche farbebedingende Gruppe wäre in den Chinonverbindungen vorhanden, welche sie, den damaligen Ansichten gemäß, als hyperoxydartige Körper betrachteten, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$. Als eine andere derartige Gruppe sprachen sie die Azogruppe, —N=N—, an. Die Farbe der Chinone und Azoverbindungen verschwindet bei der Reduktion, indem eine Lockerung der aneinander gebundenen O- bzw. N-Atome stattfindet. Diese Beispiele zeigen, sagen sie, „daß die physikalische Eigenschaft der Farbe von der Art und Weise abhängt, in welcher die Sauerstoff und Stickstoffatome gruppiert sind, daß in den gefärbten Verbindungen diese Elemente in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind, als in den farblosen". Sie machten weiter darauf aufmerksam, daß alle Kohlenwasserstoffe farblos sind, weshalb anzunehmen ist, daß der Kohlenstoff durch komplizierte Lagerung überhaupt keine Färbung verursacht.

Diese Gedanken wurden von Witt im Jahre 1876 weiterentwickelt, als er eine Theorie über das Wesen der Farbstoffe aufstellte[1]). Indem er sich der Ansicht Gräbes und Liebermanns anschloß, nahm er an, daß alle farbigen Körper gewisse Atomgruppen enthalten, welche farbeerzeugend sind und die er als Chromophore bezeichnete. Die nur das Chromophor enthaltenden Verbindungen wurden Chromogene genannt. Sie sind, wenn auch farbig, keine Farbstoffe, d. h. sie besitzen nicht die Eigenschaft des Färbens, sie haben keine Verwandtschaft zu den Pflanzen- oder Tierfasern. Nitrobenzol ist ein Chromogen, aber kein Farbstoff, wenn aber in dasselbe Amido- oder Hydroxylgruppen eintreten, wie im Nitranilin und Nitrophenol, entstehen Verbindungen, die Farbstoffcharakter besitzen. So liegt auch die Sache beim Anthrachinon und Alizarin bzw. Purpurin, welche Dioxy- bzw. Trioxyanthrachinone sind. Witt stellte folgenden Satz auf: „Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe." Die Farbstoffe sind also entweder basisch, Farbbasen, oder sauer, Farbsäuren. Die basische Natur hängt mit der Gegenwart von Amidogruppen, die sauren Eigenschaften mit der der Hydroxylgruppen zusammen. Aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial zog Witt weiter den Schluß, daß das Chromophor seinen

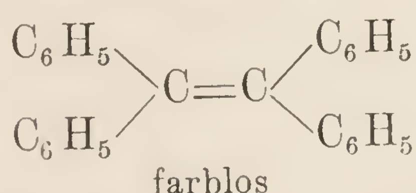
---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 9, 522.

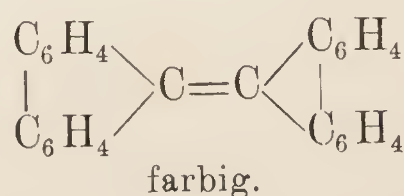
farbstofferzeugenden Einfluß mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe äußert, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Als Chromophore bezeichnet er nur die Gruppen NO_2, $N=N$ und CO, wenn diese doppelt vorkommt, wie in den Chinonen. Irgend welche Schlüsse in bezug auf andere farbeerzeugende Gruppen zu ziehen, fand er verfrüht.

Diese salzbildenden Gruppen hat Witt später (1888) Auxochrome genannt, weil sie, unabhängig von der Salzbildung, den Chromogenen zur Farbe verhelfen und sie verstärken können. Nicht nur für die Eigenschaft des Färbens, sondern auch für die Farbwirkung selbst sind sie von direktem, oft bedeutendem Einfluß.

Von Wichtigkeit für die vorliegende Frage war die Beobachtung, daß auch die Kohlenstoffbindung allein Farbe erzeugen kann, während man früher angenommen hatte, daß Kohlenwasserstoffe nicht gefärbt sein können. Gräbe untersuchte (1892) das Dibiphenylenäthen [1]), welches schon im Jahre 1876 von de la Harpe und van Dorp dargestellt worden war, und dessen Farbe einer Verunreinigung zugeschrieben wurde. Er fand, daß auch der vollkommen reine Kohlenwasserstoff rot ist, seine Farbe aber bei der Reduktion zum Dibiphenylenäthan verschwindet. „Die Atomgruppierung des roten Kohlenwasserstoffs," äußerte er, „zeigt Analogie mit derjenigen des Azobenzols, nur haben die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome auf die Färbung einen geringeren Einfluß als die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen als Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffkondensation nötig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist."



farblos



farbig.

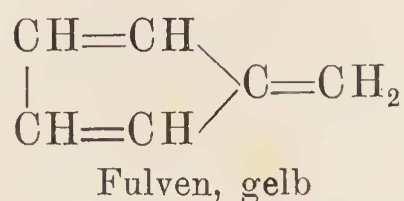
Auch die Äthylengruppe, $>C=C<$, erwies sich also als Chromophor, nur tritt ihre Wirkung hier erst durch Verknüpfung mit einer Anzahl überdies noch unter sich verbundener Benzolkerne hervor.

Ähnlich wie bei Dibiphenyläthen liegen die Verhältnisse bei Acenaphthylen, $C_{10}H_6 \langle {CH \atop CH}$ ‖, worauf Gräbe (1893) aufmerksam machte. Auch der reine Kohlenwasserstoff besitzt goldgelbe Farbe.

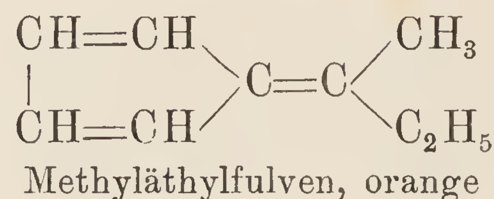
---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 2354.

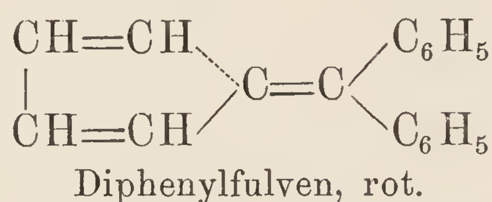
Noch einfacher konstituierte Kohlenwasserstoffe, die farbig sind, fand später Thiele (1900) in den von ihm entdeckten Fulvenen, welche gerade wegen ihrer leuchtenden Farbe diesen Namen erhielten [1]). Das einfachste Fulven — übrigens mit dem Benzol isomer — ist gelb, das Methyläthylfulven ist orange, das Diphenylfulven tiefrot:



Fulven, gelb



Methyläthylfulven, orange



Diphenylfulven, rot.

„Die Fulvene", sagt Thiele, „sind ein interessanter Beweis dafür, daß die Färbung organischer Verbindungen wesentlich durch die Art der Doppelbindungen bedingt ist." Die Anhäufung dieser an sich schwach wirkenden Gruppen erzeugt eine starke Farbwirkung. Es ist übrigens bemerkenswert, daß auch in den anderen farbigen Kohlenwasserstoffen, gerade wie in Fulven, Fünfringe vorkommen, und dies scheint für das Zustandekommen der Farbe ein günstigeres Moment zu sein als der Sechsring in Benzol.

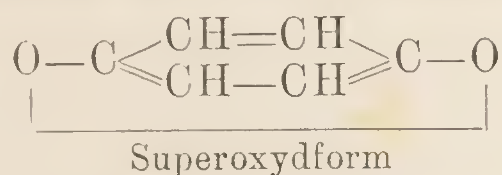
Wie die Gruppen $>C=C<$ und $-N=N-$ sich als Chromophore erwiesen haben, ist dies auch mit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung $>C=N-$ der Fall. Die farbenerzeugende Wirkung dieser Azomethingruppe wurde von Weil (1894) und Möhlau (1898) erkannt. Ihr Einfluß wird jedoch erst in der aromatischen Reihe sichtbar. Das Benzylidenmethylamin, $C_6H_5.CH=N.CH_3$, ist farblos, das Benzylidenanilin, $C_6H_5.CH=N.C_6H_5$, gelb. Bei den von Curtius untersuchten Derivaten des Azomethylens, welche das Doppelchromophor $-C=N-N=C-$ enthalten, treten farbige Verbindungen erst bei Verkettung des Kohlenstoffs mit Phenylgruppen auf. Das Azomethinchromophor entfaltet seine Wirkung besonders in polyzyklischen Verbindungen als Bestandteil des Ringes, wie in den Phenazinen und Akridinen, die durch Hinzutreten von Auxochromen stark gefärbte Verbindungen werden.

Auf die chromophore Eigenschaft der Gruppe $C=O$, also auf die Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindung, machte Witt schon im

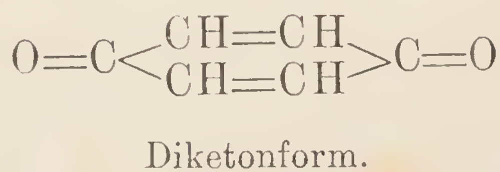
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 666.

Jahre 1876 aufmerksam. Diese Eigenschaft ist hier viel stärker ausgeprägt als bei der doppelten Kohlenstoffbindung, jedoch erzeugt eine einzige CO-Gruppe als solche keine Farbe. Bei Anwesenheit von zwei solchen Gruppen erscheint die Farbe, wenn die Gruppen benachbart sind. Die α-Diketone, wie Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, sind gelb gefärbt. Als das Triketopentan, $CH_3.CO.CO.CO.CH_3$, gewonnen wurde (Sachs, 1901), erwies es sich, wie man erwarten konnte, stärker gefärbt als Diacetyl, nämlich orangerot, etwa wie Azobenzol. Auch hier spielt die dichtere Lagerung der Kohlenstoffgruppen für die Farbwirkung eine wesentliche Rolle. Das Diphenylenketon oder Fluorenon, $C_6H_4.CO.C_6H_4$, welches also nur eine Carbonylgruppe enthält, ist orange gefärbt, während das Benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_5$, farblos ist.

Die chromogene Natur der Chinone war schon von Gräbe und Liebermann erkannt worden. Damals hat man sie, nach Gräbe, als superoxydartige Verbindungen betrachtet, später war man geneigt, namentlich wegen ihres Verhaltens zu Hydroxylamin (Goldschmidt) sie als Diketone anzusehen, eine Auffassung, die zuerst Fittig vertreten hatte. Sie zeigen gewissermaßen eine Doppelnatur, aber für gewöhnliche Umstände hat man bei ihnen allgemein die Ketoform angenommen:



Superoxydform



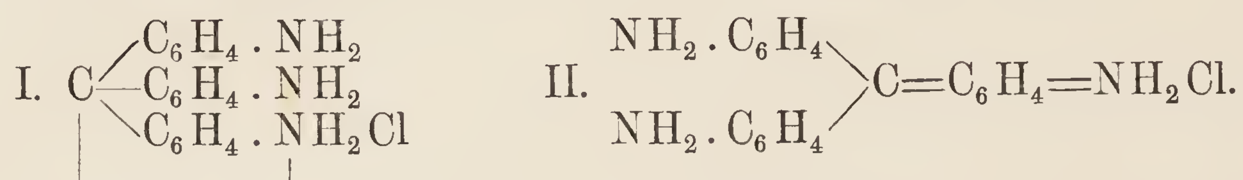
Diketonform.

Eine Tautomerie in gewöhnlichem Sinne liegt hier nicht vor, sondern die strukturchemische Ausdrucksweise ist wohl unzulänglich die „richtige Chinonformel“ wiederzugeben.

Wie ersichtlich ist, enthalten die Chinone nach dieser Auffassung nicht den unveränderten Benzolkern, sondern einen modifizierten Kern mit zwei Doppelbindungen. Andererseits läßt die Ketonformel eine Anhäufung von Chromophoren, Kohlenstoffdoppelbindungen und Carbonylgruppen, hervortreten, was mit dem stark chromogenen Charakter der Chinone in voller Harmonie steht.

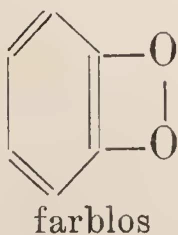
Wie schon erwähnt, wurde die Konstitution des Fuchsins und der verwandten Farbstoffe als Triphenylmethanderivate von E. und O. Fischer klargelegt. Sie nahmen in denselben eine Bindung zwischen dem Methankohlenstoffatom und dem Stickstoffatom einer Amidogruppe in Parastellung an (Formel I). Die so entstehende

Kohlenstoff-Stickstoffbindung entspricht der Bindungsweise in den Chinonen nach der älteren Superoxydformel und wurde als Chromophor in diesen Farbstoffen betrachtet. Die neue Formulierung der Chinone konnte aber auch auf diese Verbindungen übertragen werden (Formel II), und man fing an, nach dem Vorgang von Armstrong und Nietzki, diese Betrachtungsweise anzuwenden, wonach das Fuchsin ein Derivat des Chinonimids wäre:

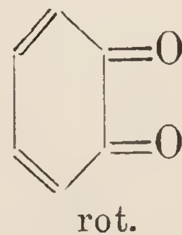


Nietzki hebt ausdrücklich hervor, daß er die neue Formel „nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischerschen hält".

Die betreffenden Farbstoffe würden also keine Chinone sein, aber eine chinonartige oder, wie man sagt, chinoide Bindungsweise, einen modifizierten Benzolkern, wie in den Chinonen, enthalten. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich gemacht worden und auch auf verschiedene andere Farbstoffgruppen übertragbar. Den Farbbasen selbst würde diese chinoide Struktur nicht zukommen, sondern nur ihren Salzen. Armstrong ist anfangs der neunziger Jahre so weit gegangen, daß er diese Anschauungsweise auf sämtliche organischen Farbstoffe anzuwenden strebte, also den Ursprung der Farbe und vor allem der Farbstoffnatur in dieser chinoiden Bindungsweise suchte [1]). Dies war aber nicht möglich, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun. Die wichtigste chromophore Gruppierung bleibt jedoch in allen Fällen die, welche in den chinoid konstituierten Körpern vorkommt. Neben den p-Chinoiden sind auch o-Chinoide bekannt. Recht bemerkenswert ist die Beobachtung von Willstätter (1908), daß das o-Chinon, welches bei der Oxydation des Brenzkatechins entsteht, in zwei Formen, einer farblosen und einer roten, auftritt, von denen die eine als das Superoxyd, die andere als das Diketon betrachtet werden kann:



farblos



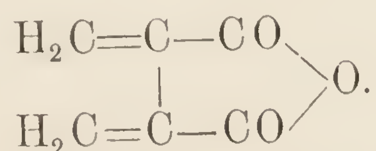
rot.

Von besonderem Interesse war die Gewinnung eines chinoid gebauten Kohlenwasserstoffs. Thiele und Balhorn stellten (1904)

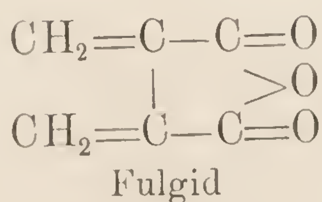
[1]) Proc. Chem. Soc. 1892, S. 101, 189, 195; 1893, S. 53, 55, 63, 206 usw.

das Tetraphenyl-p-xylylen, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$, dar. Es ist schön orange gefärbt.

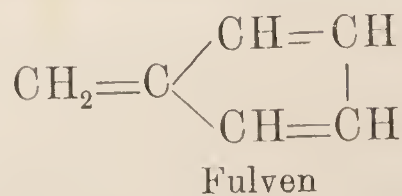
Von den vielen Untersuchungen der letzten Zeit, welche zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Farbe und molekularem Bau beigetragen haben, wollen wir die von Stobbe über die Fulgide (1906, 1911) herausgreifen[1]. Das einfachste Fulgid ist das innere Anhydrid der Butadien-β,γ-dicarbonsäure (Fulgensäure):



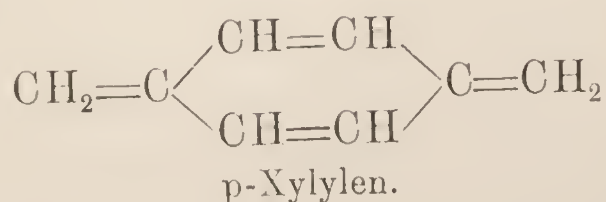
Die alkylsubstituierten Fulgide sind farblos, in dem Maße aber, als Phenyl, Naphtyl, Furyl und andere zyklische Reste die Wasserstoffatome in Fulgid ersetzen, tritt Farbigkeit und Vertiefung der Farbe zutage. Die hier stattfindenden Einflüsse wurden an 44 verschiedenen hierhergehörigen Körpern untersucht. An anderen Beispielen hat Stobbe gezeigt, daß die Ringbildung eine Farbvertiefung erzeugt, wenn der Ring isozyklisch ist, während eine Farbaufhellung eintritt, wenn der Ring, z. B. durch Sauerstoff, heterozyklisch wird. Die Ursache der starken Farbe der Fulgide, gegenüber den Fulgensäuren, deren Anhydride sie sind, liegt also nicht in der zyklischen Verkettung. Stobbe sieht sie in der ganzen Konstitution dieser Körper. Sie können als eine neue Klasse chinoider Verbindungen, als Chinone des Tetrahydrofurans betrachtet werden. Zwei Ringkohlenstoffatome des Tetrahydrofurans sind mit Sauerstoff vereinigt (wahre Chinongruppierung), die beiden anderen mit zweiwertigen Kohlenwasserstoffresten (chinoide Bindungen). Gerade diese letzteren, die streptostatischen Äthylenbindungen, sind nach Stobbe von wesentlicher Bedeutung für die tiefe Farbe der Fulgide. Sie haben ganz die gleiche Wirkung wie die gleichartigen Bindungen in den Fulvenen (S. 482) und den obengenannten Derivaten des p-Xylylens:



Fulgid



Fulven



p-Xylylen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **349**, 333; **380**, 1.

Es erwies sich indessen, wie schon erwähnt, nicht möglich, die chinoide Struktur für alle farbigen Verbindungen anzunehmen. Es ist dies namentlich von Baeyer und Villiger (1902ff.) bei ihren Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs nachgewiesen worden, indem sie aus schwach gefärbten Verbindungen (Ketonen, Carbinolen usw.) stark gefärbte Additionsderivate erhielten (Halochromie). Überdies haben die Arbeiten von Willstätter und seinen Schülern (1904ff.) es wieder in Frage gestellt, ob die wahren Farbstoffe, für die die Chinoidtheorie ursprünglich geschaffen wurde, wirklich diese Struktur besitzen und nicht Chinhydrone sind.

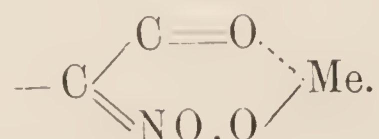
Wir müssen auf ein weiteres Eingehen auf die theoretische Behandlung der vorliegenden Frage während der neuesten Zeit verzichten. Unter denjenigen, welche vom valenztheoretischen Gesichtspunkte dieser Frage Aufmerksamkeit geschenkt haben, muß vor allen Kauffmann erwähnt werden, der unter anderem bestrebt war, die Bedeutung der Auxochrome für die Farbe und deren Intensität klarzustellen und eine besondere Auxochromtheorie aufgestellt hat.

Aus dem Obenerwähnten geht hervor, daß Doppelbindungen zwischen mehrwertigen Atomen der wesentliche Faktor für das Zustandekommen der Farbe sind, d. h. daß es mit dem Ungesättigtsein des Moleküls nahe zusammenhängt. Und das gilt nicht nur für die ungesättigten Atomgruppen, sondern auch für die ungesättigten Atome. Dies geht z. B. daraus hervor, daß Schwefel unter Umständen farbenerzeugend wirken kann, und daß das „dreiwertige Kohlenstoffatom“ (in Triphenylmethan usw.) ein starkes Chromophor ist. „Es darf uns weiter nicht wundernehmen, daß auch hier den ungesättigten Gruppen eine so wichtige Bedeutung zukommt, haben sie doch überall, sowohl bei den chemischen Vorgängen, als bei den physikalischen Erscheinungen, die Hand im Spiel.“ „Alle Untersuchungen bezogen sich auf die Farbe, also auf den sichtbaren Teil des Spektrums. Wollen wir uns nicht dem Vorwurf der Einseitigkeit aussetzen, so müssen wir das Spektrum in seiner Gesamtheit den Untersuchungen unterwerfen, also weit hinaus ins Ultrarot und Ultraviolett“ (Kauffmann, 1904). Durch Untersuchungen über Lichtabsorption von farbigen Körpern ist das Problem nach dieser Richtung hin in den letzten Jahren erweitert worden und besonders waren Hartleys Arbeiten und Methodik grundlegend für dies Forschungsgebiet. Für viele Verbindungen fällt die Absorption ausschließlich in den ultra-

violetten Teil des Spektrums. Obwohl sie farblos sind, absorbieren sie stark darin. Man kann als Chromophore alle Gruppen betrachten, welche eine charakteristische Absorption hervorrufen, während die gewöhnlichen Farbstoffchromophore, die „wirksamen Chromophore", solche sind, die eine Verschiebung der Absorption nach dem roten Gebiet zu, also nach dem sichtbaren Teil des Spektrums, bewirken. Die anderen, die ultravioletten Chromophore, sind in bezug auf die Farbe nur mittelbar wirksam.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen innerer Zusammensetzung und Farbe nicht nur im allgemeinen, sondern auch bei der Einwirkung der verschiedenen Gruppen auf Farbe, Farbenton und Farbintensität ist nicht nur vom theoretischen Gesichtspunkt aus interessant, sondern hat direkte praktische Bedeutung. Es ist dank derselben möglich geworden, im voraus die Farbeeigenschaften einer unbekannten Verbindung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu berechnen. Die künstliche Darstellung neuer Farbstoffe ist nunmehr nicht ein Resultat zufälliger Entdeckungen, sondern planmäßiger Synthesen in vorausbestimmter Richtung.

Die Farbenerscheinungen bei Salzen haben in den letzten Jahren das Interesse auf sich gezogen. Namentlich Hantzsch hat nachgewiesen, daß die Salze der Nitro- und Isonitrosoverbindungen (Oximinoverbindungen) in verschieden gefärbten Formen (Chromoisomeren) auftreten können. Die Salze der Violursäure, $CO<\substack{NH.CO \\ NH.CO}>C:NOH$, z. B., existieren in folgenden Farben: Gelb, Rot, Blau und Grün. Die Erscheinung, welche Polychromie genannt wird, ist weder auf Grund der gewöhnlichen Valenzauffassung erklärbar, noch läßt sie sich auf Grund stereochemischer Betrachtungen voraussehen. Hantzsch nimmt hier durch die Hauptvalenzen und „Nebenvalenzen" zusammengehaltene Ringsysteme an, die verschiedenartig konstituiert sein können. Die Metallsalze der Nitroketone könnten folgendermaßen formuliert werden:



Eine andere hierher gehörige Erscheinung ist die Halochromie. Sie besteht darin, daß sonst farblose und neutrale Verbindungen unter gewissen Umständen sich mit Säuren unter Bildung gefärbter Derivate verbinden können. Dieselbe wurde von Baeyer

und Villiger (1902) als eigentümliche Erscheinung erkannt[1]) und an Dibenzalaceton, Trianisylmethan und anderen Triphenylmethanderivaten untersucht. Baeyer nahm hier an, daß der Kohlenstoff basische Eigenschaften (Carboniumvalenzen) besitzt, die die Farbe bei den Salzen bedingt. Auch für das Verständnis dieser Erscheinungen ist eine freiere Deutung des Valenzbegriffes angewendet worden und tatsächlich nötig. Nach Pfeiffer (1910) wäre z. B. die Bildung des gefärbten Additionsproduktes zwischen dem farblosen Triphenylchlormethan und Zinnchlorid so zu verstehen, daß das an Kohlenstoff gebundene Chlor durch die „Valenzreste" des Zinntetrachlorids derart gebunden wird, daß das Zentralkohlenstoffatom einen stark ungesättigten Charakter annimmt, weshalb Farbe auftritt: $(C_6H_5)_3C—Cl \dots SnCl_4$. Ähnlich sind die Additionsprodukte von Säuren, speziell Salzsäure, an gesättigte Ketone usw. zu erklären. Die Valenz des Sauerstoffs wird von der Säure zum Teil in Anspruch genommen, wodurch der Ketonkohlenstoff einen ungesättigten Charakter erhält.

Auch die „Indikatorenfrage", d. h. die Ursache des Farbenumschlags bei den als Indikatoren angewandten Farbstoffverbindungen infolge der Salzbildung, ist im Zusammenhange mit diesen Erörterungen berücksichtigt und viel diskutiert worden[2]). Die ältere „Ionenfarbentheorie" (Ostwald) ist durch die Anschauung, daß bei Farbänderung stets auch eine Konstitutionsänderung vorhanden ist (Bernthsen, Friedländer, 1893), ersetzt worden. Man ist wohl ziemlich einig darüber geworden, daß der Farbenumschlag durch eine innere Umlagerung, wie von einer nicht chinoiden in eine chinoide Struktur, erklärt werden muß (Stieglitz, R. Meyer, Hantzsch u. a.). So wäre der Übergang des ungefärbten Phenolphthaleins in das gefärbte Natriumsalz zu verstehen:



Der Hauptanteil an der Lösung dieses Problems durch Kombination rein chemischer mit physiko-chemischen Methoden fällt Hantzsch und seiner Schule zu.

Die bei den organischen Verbindungen nicht seltenen Fluoreszenzerscheinungen sind natürlich geeignet gewesen, das Inter-

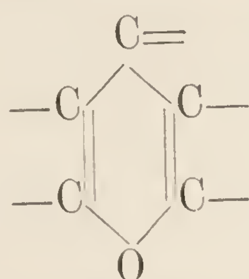
---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1189, 3013.

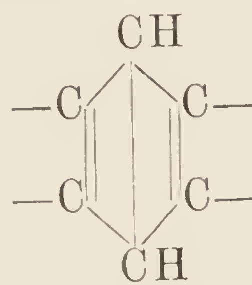
[2]) Siehe A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **16**, Heft 8/10, 1911).

esse der Forscher auf sich zu ziehen. Auch hier ist die Frage gewesen, welcher Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der inneren Zusammensetzung vorhanden ist. Nur ganz flüchtig können wir auf die Entwickelung dieser Frage eingehen [1]).

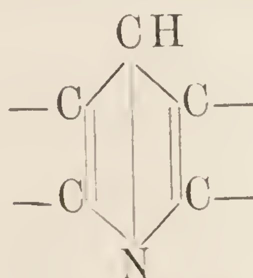
Liebermann war der erste, der (1880) den Gedanken aussprach, daß die Fluoreszenz von gewissen Atomgruppen bedingt werde und Spring war der Ansicht, daß sie an das Vorhandensein des Benzolkerns gebunden sei. Im Jahre 1897 unternahm R. Meyer eine systematische Untersuchung der fluoreszierenden Verbindungen und konnte in ihnen eine Reihe von Gruppen auffinden, welche die Fluoreszenz veranlassen. Er bezeichnete sie als „Fluorophore" in Analogie mit dem Ausdruck Chromophore. Solche Gruppen sind besonders gewisse heterozyklische Ringe, wie die der Pyron-, Azin-, Oxazin- und Thiazinringe, sowie die in Anthracen und Akridin enthaltenen Atomringe. Also z. B. folgende zyklische Verkettungen sind Fluorophore:



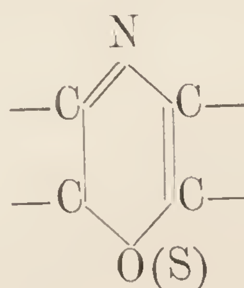
Pyron- und Xanthonderivate



Anthracengruppe



Akridingruppe



Oxazin(Thiazin-)gruppe.

Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein ruft die Fluoreszenz nicht hervor; es ist vielmehr erforderlich, daß diese Gruppen zwischen anderen dichteren Atomkomplexen, z. B. zwischen Benzolkernen, gelagert sind. Auch die Substitution, die Natur und Schwere der Substituenten, sowie ihre Stellung beeinflußt die Fluoreszenz. Die Untersuchungen von Henrich und Opfermann ergaben, daß der Einfluß des Benzolkerns nicht nur durch seine Masse, sondern auch durch die besondere Anordnung seiner Atome begründet ist.

---

[1]) Siehe unter anderen H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **11**, Heft 1/2, 1906).

Später (1907) haben Stark und Meyer die Fluoreszenz auch im Ultraviolett untersucht und gefunden, daß Benzol, Anthracen, Phenanthren, Hydrochinon und andere aromatische Verbindungen ultraviolette Fluoreszenz besitzen. Sie sahen daher in diesen Substanzen den Benzolkern als Träger der Fluoreszenz an und schrieben den Fluorophoren und verschiedenen Substituenten die Wirkung zu, die Fluoreszenzschwingungen in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschieben. Die Kondensation von Benzolkernen wirkt in derselben Weise. Die wichtige Rolle des Benzolkerns für die Fluoreszenz ist auch von Francesconi und Bargellini erkannt worden.

In neuester Zeit sind die Beziehungen zwischen der inneren Zusammensetzung und den Fluoreszenzerscheinungen unter anderen von Kauffmann und Ley behandelt worden. Jener bezieht das Phänomen auf ein Zusammenwirken von drei Faktoren, nämlich „Luminophor“ (Benzolkern), Auxochrom [z. B. OH, NH_2, OCH_3, $N(CH_3)_2$] und „Fluorogen“ ($COOH$, $-CH{=}CH-$, $-CO.CH_3$) Chinonring u. a.). Obgleich also der Benzolkern der Sitz der Fluoreszenz ist, tritt diese nicht in Erscheinung, bevor zwei Arten von Gruppen, Auxochrome und Fluorogene, in bestimmten Stellungen eingeführt werden. Die Einführung eines Auxochroms bringt Lumineszenz hervor, gewissermaßen als erster Schritt auf dem Wege zur Fluoreszenz, und die Addition eines Fluorogens beendet den Vorgang. Die Wirkung eines Fluorogens hängt nach Kauffmann von den Restaffinitäten (Partialvalenzen) der Gruppe ab und es übt einen um so größeren Einfluß aus, je mehr Restaffinitäten es besitzt, die zur Verfügung des Luminophors stehen. Ley und seine Mitarbeiter haben die auf die Fluoreszenz erhöhend (auxoflore) bzw. erniedrigend (bathoflore) wirkenden Atomgruppen bei den Benzolderivaten eingehend untersucht und diesbezügliche allgemeine Schlußfolgerungen gezogen. Auch Ley ist zu dem Schluß gekommen, daß der Träger der Fluoreszenz besonders der isozyklische Benzolring ist, und ist der Meinung, daß wir „aus dem Studium der Fluoreszenzerscheinungen wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution zyklischer Systeme erwarten dürfen“. Andererseits scheint es wahrscheinlich, daß die Fluoreszenzerscheinungen „auf gewisse Konstitutionsfragen, die sich auf den feineren Bau chinoider Verbindungen beziehen und die heutige chemische Tagesparole bilden, eine Antwort versagen werden“.

Vor fünfzig Jahren sprach man von einer „feineren Art der Isomerie“, welche in den damaligen Konstitutionsformeln nicht

ausgedrückt werden konnte. Die Strukturchemie und die Stereochemie gaben ihnen eine völlig befriedigende Erklärung. Jetzt sprechen wir wieder von einem „feineren Bau“ gewisser Verbindungen, der jenseits des Ausdrucksvermögens unserer Struktur- und stereochemischen Formeln liegt. Es ist vor allem das Studium der ungesättigten und der aromatischen Verbindungen und speziell der Farbstoffe, welches zur Einsicht geführt hat, daß die struktur- und stereochemischen Anschauungsweisen unzulänglich sind, um hier ein zutreffendes Bild der inneren Zusammensetzungsverhältnisse geben zu können. Und diese Unzulänglichkeit beruht offenbar auf der herkömmlichen formalen Valenzauffassung, welche mit ihrer Zerlegung der Affinität in bestimmte Affinitätseinheiten nur auf eine schematische, unvollständige Weise die Verhältnisse bei der Bindung der Atome widerspiegelt. Eine Veränderung in dieser Vorstellungsweise und eine tiefere Einsicht in das Wesen und Wirken der Valenz steht zweifelsohne bevor. Wir können hier auf diese Frage, welche sich auf die allgemeine theoretische Chemie bezieht, nicht näher eingehen. Die Anregung gab Werner, der im Jahre 1891 eine neue Auffassung über die Valenz entwickelte, nach welcher diese keine konstante, in Teilen wirksame Kraft ist, sondern nach der sich die Atome nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse gegenseitig in die Affinitätskraft teilen. Die entstehenden Verbindungen erster Ordnung, welche nach der älteren strukturchemischen Auffassung gesättigte Verbindungen sind, besitzen noch Affinität zur Reaktion mit anderen Molekülen. Werner führte die Begriffe der „Hauptvalenzen“, welche unseren gewöhnlichen Valenzen entsprechen, und die der „Nebenvalenzen“ ein, welche sich durch einen verschiedenen Energieinhalt (graduell) unterscheiden, jedoch prinzipiell nicht verschiedenartig sind. Die Zahl der Hauptvalenzen ist nicht unveränderlich, sondern von der Natur der sich verbindenden Atome abhängig. Es gibt nur eine von den miteinander konkurrierenden Bindemöglichkeiten der Atome bedingte Maximalvalenzzahl. Diese Ansichten sind später von Werner, Bloch u. a. weiterentwickelt worden, wobei Werner speziell auf die wichtige Rolle der Nebenvalenzen, auch in bezug auf die Kohlenstoffverbindungen, hingewiesen hat. Die graduellen Unterschiede zwischen den Haupt- und Nebenvalenzen erblickt Werner, wie er in seinem Nobelvortrag (1913) äußert, darin, „daß der wechselnde Affinitätsbetrag, welcher einer Hauptvalenz entspricht, so groß ist, daß er genügt, um ein Elektron zu

ketten, während der Affinitätsbetrag einer Nebenvalenz dafür zu klein ist".

Weitere diesbezügliche Ideen sind von Kauffmann (1911) ausgesprochen worden. Er sieht ganz von Valenzeinheiten ab und führt für die von Atom zu Atom gehende Valenzbetätigung den Begriff des Valenzfeldes ein, das, wie ein anderes Kraftfeld, Streuungen der Kraftlinien bewirkt und die Betätigung von Kräften in beliebigen Bruchteilen nach verschiedenen Richtungen voraussehen läßt. Durch eine solche „Valenzsplitterung" sucht Kauffmann verschiedene Erscheinungen, unter anderen die Ursache der Farbe, zu erklären. Auf diese Auffassung gründet sich seine oben erwähnte Farbstofftheorie.

Unter anderen bemerkenswerteren Versuchen, dem Valenzproblem näher zu treten, wollen wir hier nur die Theorie von Stark (1911) erwähnen, welche sich auf die Elektronentheorie gründet [1]).

---

[1]) Siehe unter anderen P. Ruggli, Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkte (Ahrens' Samml. chem. und techn.-chem. Vorträge **19**, Heft 1, 1912).

XXIII.

Die biochemische Richtung in der organischen Chemie. Weitere Forschungen über die Konstitution der organischen Naturprodukte. Untersuchungen über Chlorophyll und Blutfarbstoff. Auffindung neuer Produkte im Pflanzen- und Tierreich. Enzymwirkungen. Alkoholgärung. Photochemische Untersuchungen.

„Natur und Kunst, sie scheinen sich zu fliehen,
Und haben sich, eh man es denkt, gefunden."
Goethe.

Die ursprüngliche Aufgabe der organischen Chemie war, die organische Natur chemisch zu erforschen. Sie blieb aber bei ihrem Aufblühen und ihrer weiteren Entwickelung dieser Aufgabe nicht treu, sondern schlug andere Wege ein. „An die Stelle der vegetabilischen und animalischen Stoffe setzte sie viele Kunstprodukte, wie die Kohlenwasserstoffe, die Cyanverbindungen, den Holz- und Steinkohlenteer, den Holzgeist usw., und indem sie die synthetischen Methoden der Mineralchemie in ihren Dienst zwang, bemächtigte sie sich zugleich der Fundamentalprobleme unserer Wissenschaft." Die organische Chemie übernahm seit den dreißiger Jahren die führende Rolle in der Ausbildung chemischer Theorien. Diese Rolle hat sie seit dem neuen Aufschwung der allgemeinen Chemie nicht mehr. Sie hat keineswegs die theoretischen Fragen aus ihrem Programm ausgemustert — solche gibt es noch viele, deren Lösung vor allem ihr gehört — aber sie hat sich ihrem Ausgangspunkt, der organischen Natur, mehr genähert. Die neue biochemische Richtung bedeutet eine Rückkehr der organischen Chemie zu ihren ursprünglichen Aufgaben, zu den chemischen Problemen der Biologie. Aber der lange Umweg, den die organische Chemie gemacht, war ein notwendiger, denn nur auf demselben konnte sie ein reiches Erkenntnismaterial ernten und eine Methodik schaffen, ohne welche eine Lösung dieser Probleme unmöglich gewesen wäre. Das Interesse für die Naturkörper

war immer wach, wenn es auch nicht in den Vordergrund trat. Jetzt steht die Sache anders.

Das biochemische Interesse hat sich nach verschiedenen Richtungen hin ausgedrückt, teils in einem gesteigerten Bestreben, die chemische Konstitution der organischen Produkte auszuforschen und ihre Synthese durchzuführen, teils in Untersuchungen, welche eine Klarlegung der biosynthetischen und bioanalytischen Prozesse im Organismus und das Studium solcher chemischer Erscheinungen bezwecken, die von den Produkten des organischen Lebens vermittelt werden, vor allem das der Enzymwirkungen. Durch diese Forschungen ist die organische Chemie in das Gebiet der physiologischen Chemie wieder eingedrungen, mit der sie auch früher am Anfang ihrer Entwickelung, eng verbunden war.

Als Hauptvertreter der neuen biochemischen Richtung steht E. Fischer da. Die synthetischen Bestrebungen innerhalb der organischen Chemie richteten sich früher, in bezug auf die Produkte der organischen Natur, auf einzelne Verbindungen, die meistens einfacher Zusammensetzung waren. Fischer begann in der Mitte der achtziger Jahre ein systematisches Studium der umfassenden Stoffgruppen, welche in biologischer Hinsicht eine allgemeinere Bedeutung besitzen. Wir haben schon in einem anderen Zusammenhang (Kap. XVII) seine Untersuchungen über die große Gruppe der Kohlenhydrate, die der Glykoside, der Gerbstoffe, der Purinverbindungen und schließlich die der Eiweißkörper geschildert, deren Endziel die Synthese dieser Stoffe gewesen ist, welche aber zugleich die Klarlegung ihrer Zusammensetzung und gegenseitigen Beziehungen bezweckt haben, zwei Aufgaben, die organisch zusammen gehören. Eine Synthese, ein Aufbauen, setzt einen durch genaue analytische Untersuchung, durch Abbauen gewonnenen Einblick in die Zusammensetzung des Materials voraus. Diese Untersuchungen Fischers bilden das schönste und bedeutendste Kapitel der neueren Biochemie. Sie haben außerdem einen anregenden und befruchtenden Einfluß auf diese Forschungsrichtung überhaupt ausgeübt. Wir wollen hier nur ergänzenderweise einiger hierher gehöriger Untersuchungen auf solchen Gebieten erwähnen, wo die Synthese noch nicht die letzte Hand ans Werk gelegt hat.

Fischers Untersuchungen über die Kohlenhydrate bezogen sich zunächst auf die einfachen Zuckerarten, Disacharide und Glukoside. Weiter ist die Synthese hier auch nicht gekommen. Aber durch Abbauen der nicht zuckerartigen Kohlenhydrate, der

sogenannten Polysacharide, vor allem der Stärke und Cellulose auf hydrolytischem Wege, sind wichtige Ergebnisse gewonnen worden, welche schon einen Einblick in die innere Struktur dieser von einfachen Traubenzuckerresten gebildeten hochmolekularen Stoffe und eine Wertschätzung ihrer Molekulargröße ermöglichen. Durch diese Untersuchungen ist ein helleres Licht auf die chaotische Gruppe der Dextrine und die unzähligen Umwandlungsprodukte der Cellulose (Hydratcellulosen, Hydrocellulosen, Oxycellulosen) gefallen. Schon früher, am Ende der siebziger und am Anfang der achtziger Jahre hatten Brown und Heron der diastatischen Spaltung der Stärke eingehende Untersuchungen gewidmet. Unter den hier später tätigen Forschern, durch welche unsere Kenntnisse über die Stärke in chemischer Hinsicht bereichert worden sind, nennen wir A. Meyer, Maquenne, Fernbach, Wolff, Fouard, Pringsheim. Um die Klarstellung der hydrolytischen Spaltung und Umwandlungen der Cellulose haben sich in der letzteren Zeit unter anderen Cross und Bevan[1]), Schwalbe, Skraup (Entdeckung der Cellobiose, 1901), Ost und Willstätter verdient gemacht. Daß sich die Stärke vollständig zu Maltose verzuckern läßt und damit ausschließlich aus Maltosanen besteht, ist von Maquenne erwiesen worden. Dieselbe Rolle in bezug auf die Cellulose spielt die Cellobiose. Hieraus ergibt sich, daß die Art der Kondensation der Traubenzuckerkomplexe bei Stärke und Cellulose durchgehend ungleich sein müsse. Das in den verholzten Pflanzenteilen vorkommende, früher ziemlich rätselhafte Lignin ist in bezug auf seine innere Zusammensetzung von Cross, Bevan, Klason u. a. erforscht worden.

Die synthetischen Versuche über die Eiweißstoffe sind, wie schon erwähnt, bis jetzt nicht über ein Vorstadium gekommen. Fischer u. a. haben aus verschiedenen Amidosäuren peptonähnliche Polypeptide aufgebaut, von denen einige als Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe auftreten. Auch hier sind die Untersuchungen noch meistens analytischer Art gewesen. Die Hydrolyse der Eiweißstoffe, sei es unter Mitwirkung von Säuren oder von Enzymen, ist namentlich von Vertretern der eigentlichen physiologischen Chemie, den speziellen Biochemikern, untersucht worden (Hofmeister, Drechsel, Kossel, Abderhalden, Ellinger, Schulze und Winterstein, Hopkins und Cole, Fränkel u. a.), aber auch

[1]) Eine Zusammenfassung ihrer Untersuchungen findet sich in Cross und E. J. Bevan, Researches on Cellulose I, 1895—1900; II, 1900—1905. London.

Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie, wie E. Fischer u. a. waren hier tätig. Die sogenannte Estermethode des letzteren (1906) hat bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gute Dienste geleistet. Wir haben dieses Gebiet schon in Zusammenhang mit dem von Fischer inaugurierten Problem der Eiweißsynthese gestreift. Es sind durch diese Untersuchungen mehrere neue wichtige Spaltungsprodukte der Eiweißkörper aufgefunden worden, wie Ornithin, Lysin, Arginin, Histidin, Tryptophan u. a., deren chemische Konstitution klargestellt worden ist. Die ganze Arbeitsrichtung hier ist eine systematische, auf die Erforschung der Konstitution der Eiweißstoffe gerichtete, geworden. Diese, durch gelinde wirkende Agenzien erhaltenen Spaltungsprodukte sind die Bausteine der Eiweißmoleküle, durch deren Zusammenfügen die Synthese dieser biologisch wichtigsten Stoffe einst gelingen wird (s. S. 397).

Andere während der letzten Zeit lebhaft bearbeitete Gruppen von Pflanzenstoffen sind die der ätherischen Öle und der Pflanzenbasen. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Körpergruppen, welche von großer Bedeutung nicht nur in theoretischer, sondern auch in phytochemischer und technischer Hinsicht gewesen sind, sind schon im vorhergehenden, im Zusammenhang mit der organischen Synthese, beachtet worden.

Die Chemie der ätherischen Öle und der ihnen nahestehenden Pflanzenprodukte[1]), die noch vor kurzem ein buntes Durcheinander darboten, gehört nun zu den am besten untersuchten Teilen der Pflanzenchemie und ist in systematischem Zusammenhang mit der ganzen großen Gruppe der alizyklischen Verbindungen gebracht worden. Das größte Verdienst um die rationelle Erforschung dieser Stoffe gebührt Wallach, welcher sich während 30 Jahren fast ausschließlich dieser Aufgabe widmete, und hier dieselbe Stellung eingenommen hat, wie E. Fischer in bezug auf die Kohlenhydrate. Auch zahlreiche andere Forscher haben sich an dieser Arbeit beteiligt, speziell hinsichtlich der Campherchemie (s. S. 394). Bezüglich der genetischen Beziehungen dieser Naturkörper zueinander und des Chemismus bei ihrer Bildung in der Natur ist schon vieles klargestellt worden. In den letzten Jahren hat sich die Aufmerksamkeit mehr und mehr auch den höher molekularen Terpenkörpern, den Sesquiterpenen, Sesquiterpen-

---

[1]) Das größte monographische Werk auf diesem Gebiete ist: F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung ihrer geschichtlichen Entwickelung. I—III, 1906—1907.

alkoholen und Diterpenen, die im Pflanzenreich sehr verbreitet sind, zugewandt. Die meisten der betreffenden Arbeiten sind in Semmlers Laboratorium ausgeführt worden. Auch die „olefinischen Terpenkörper“, welche sich von den gewöhnlichen Terpenverbindungen darin unterscheiden, daß sie eine offene Kohlenstoffkette enthalten (Citral, Geraniol, Nerol, Citronellol u. a.), sind in bezug auf Konstitution und Beziehungen zueinander genau erforscht worden (Bertram, Semmler, Tiemann, Barbier und Bouveault u. a.). Wir erinnern hier noch an die Untersuchungen auf dem Kautschukgebiete, die zwar vor allem die technische Synthese desselben im Auge hatten (s. S. 395), aber auch in biochemischer Hinsicht von Interesse gewesen sind (Harries).

Auf dem reichen Gebiet der Alkaloide hat die mit besonderem Interesse und Eifer betriebene Forschung der letzten Jahrzehnte unsere Kenntnis bedeutend erweitert und eine tiefere Einsicht in die innere Zusammensetzung dieser chemisch und medizinisch bemerkenswerten Stoffe gebracht. Beinahe alle wichtigeren Pflanzenbasen sind ihrer Konstitution nach klargelegt worden und für viele von ihnen ist die Synthese schon durchgeführt (s. S. 387 ff.). Auch für die Beurteilung der Frage von ihrer Entstehung im Organismus haben die biochemischen Untersuchungen wichtige Anhaltspunkte geliefert. Nach der Annahme Pictets werden sie aus den heterozyklischen Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe (Prolin, Tryptophan, Histidin usw.) gebildet, und besonders spielen hier die Pyrrolidinbasen ohne Zweifel eine wichtige Rolle. Diese basischen Reste werden dann entweder miteinander oder mit anderen Körpern kombiniert, speziell mit Formaldehyd, welcher die Bildung der bei den Alkaloiden häufig vorkommenden Methyl- bzw. Methylengruppen veranlaßt. Außerdem kann der Formaldehyd noch eine Erweiterung des Pyrrolidinringes selbst zustande bringen (Bildung von Pyridin- und Chinolinring).

Zu den typischsten und interessantesten Untersuchungen der biochemischen Richtung gehören die Arbeiten über den grünen Farbstoff der Pflanzen, Chlorophyll, und den roten Farbstoff des Blutes, Hämoglobin, jenes das Medium der Kohlensäureassimilation bei der Pflanze, dieses der Vermittler der Oxydationsvorgänge im Tierorganismus. Frühere chemische Untersuchungen über diese Stoffe brachten nur wenig Erfolg. Diese schienen allen Versuchen, ihre inneren Geheimnisse zu entlarven, trotzen zu wollen. Zu ihrer Synthese ist man zwar noch lange nicht gekommen; ihre inneren Zusammensetzungsverhältnisse sind aber schon einigermaßen klar-

gelegt worden. Besonders auffallend ist, daß diese zwei auf ganz verschiedenen Gebieten der organischen Natur physiologisch tätigen Stoffe in chemischer Hinsicht als nahe verwandt sich erwiesen haben.

E. Schunk und L. Marchlewski waren die ersten, welche sich systematisch und mit Erfolg dem Studium der Chlorophyllchemie widmeten. Am Anfang der neunziger Jahre begannen sie ihre Untersuchungen, welche von Marchlewski bis heute fortgeführt worden sind. Ihre Arbeiten waren auf diesem Gebiete orientierend und zeigten, daß die Lösung der Frage von der Zusammensetzung des Chlorophylls viel größere Möglichkeiten darbot, als man bisher annehmen konnte. Sie stellten verschiedene Abbauprodukte des Chlorophylls dar und erhielten zuletzt eine Phylloporphyrin genannte Verbindung, $C_{16}H_{18}ON_2$, die sich mit dem Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, aus dem Blutfarbstoff (Nencki und Sieber) als verwandt erwies.

Im Jahre 1906 veröffentlichte Willstätter die ersten Resultate seiner Untersuchungen auf diesem Gebiete und im Jahre 1912 hatten sie einen gewissen Abschluß gefunden [1]). Sie bedeuten eine neue glänzende Epoche in der Chlorophyllforschung. Daß das Chlorophyll metallische Elemente enthält, war schon lange bekannt und vor allem wurde das Eisen als ein integrierender Bestandteil desselben betrachtet, was sich aber später als irrig erwies. Überraschend war die Beobachtung Willstätters, daß das Chlorophyll eine geringe Menge (1,7 Proz.) Magnesium als konstitutiven Bestandteil enthält, und zwar nicht als Ion, sondern in komplexer Verbindung. Willstätter sprach schon damals (1906) den Gedanken aus, daß dieser Magnesiumgehalt eine Bedeutung für die Tätigkeit des Chlorophylls besitzen müsse, und äußerte unter anderem: „Das Leben der chlorophyllhaltigen Pflanzen ist vorwiegend synthetisierend. Während die Biologie bisher auf eine Erklärung der chemischen Funktionen des Chlorophylls verzichtete, erlaubt nun der Nachweis des Magnesiums im Chlorophyll aller Pflanzenklassen wohl die Folgerung, daß die Assimilation der Kohlensäure eine Reaktion des basischen Metalls Magnesium ist, das seine große Verbindungsfähigkeit bekanntlich auch in komplexen organischen Molekülen aufweist.“ Die Kohlensäureassimilation wäre ein Prozeß ähnlich der Grignardschen Reaktion. Im Gegensatz dazu würden die dem Tierleben eigenen Oxydationsprozesse durch den Eisengehalt des Blutfarbstoffes ver-

[1]) Siehe Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin 1913.

mittelt werden. Wir hätten demnach wesentlich „zwei Arten von Leben“: das synthetische Leben mit Magnesium und das abbauende Leben mit Eisen als katalytischem Agens, also ein reduzierendes und ein oxydierendes Leben.

Das gewöhnliche Blattgrün, wie es in allen grünen Pflanzen vorkommt, hat sich als ein Gemenge von zwei Komponenten erwiesen, blaugrünem Chlorophyll *a* und gelblichgrünem Chlorophyll *b*, welche in einem einigermaßen bestimmten Verhältnis (1 : 2—3) zueinander vorhanden sind. Jenes hat die Formel $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, dieses $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, in beiden also nur ein Magnesiumatom in einem großen Komplex und an den Stickstoff gebunden, wie in den Metallammoniakverbindungen. Ohne auf die Untersuchungen näher einzugehen, welche einen Einblick in die innere Zusammensetzung dieser Chlorophyllformen erlauben, wollen wir nur anführen, daß beide Ester einer zweibasischen Säure sind, in dem der eine Alkoholrest Methyl ist, der andere das Radikal eines Alkohols, $C_{20}H_{39}.OH$, Phytol genannt. Die aufgelöste Formel für Chlorophyll *a* ist also:

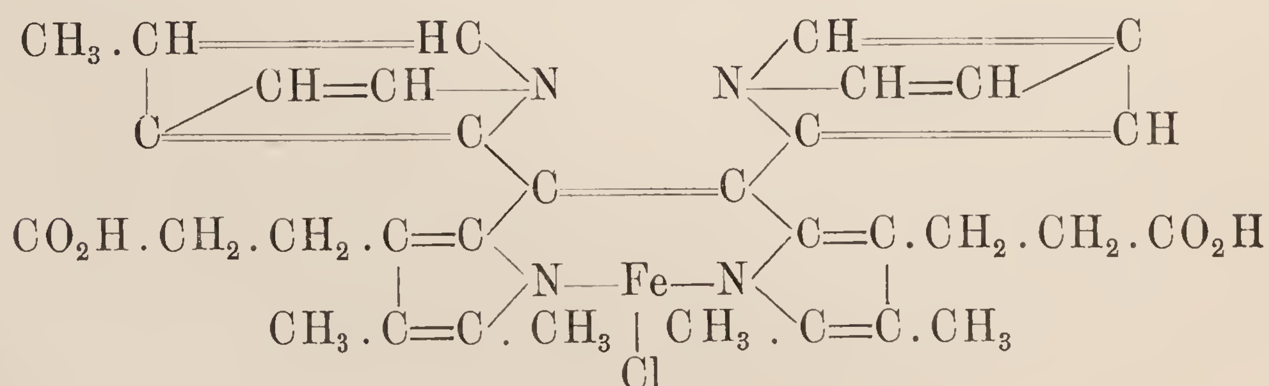
$$C_{32}H_{30}ON_4Mg\begin{cases} COOCH_3 \\ COOC_{20}H_{39} \end{cases}$$

Der andere Komponent enthält zwei Wasserstoffatome weniger und ein Sauerstoffatom mehr in der komplexen Gruppe als jener. Sie können sukzessiv abgebaut werden durch Ersatz des Magnesiums durch Wasserstoff, Abspaltung der Alkoholgruppen und Entfernen der Carboxyle, wobei wohlcharakterisierte Produkte entstehen (Phäophytine, Phäophorbide, Phytochlorine, Phytorhodine, Ätioporphyrine). Bei starker Reduktion dieser Chlorophyllderivate entsteht ein Gemisch von Dimethyläthyl- und Trimethyl-äthylpyrrolen (Hämopyrrol, Phyllopyrrol) und es ergibt sich hieraus die Schlußfolgerung, daß in der Gruppe $C_{32}H_{30}ON_4Mg$ vier Pyrrolreste vorkommen. Das Ätioporphyrin, $C_{32}H_{36}N_4$, welches durch Decarboxylierung der Chlorophyllderivate entsteht, kann als die Stammsubstanz des Chlorophylls betrachtet werden. Willstätter nimmt an, daß sie sich aus folgendem Pyrrolderivat herleitet:

```
HC—HC                    CH—CH
||     \\N          N//      ||
HC——C<                  >C    CH
        \\C————————C//
HC===C<                  >C——CH
|       >NH      HN<          |
HC==HC/                  \CH==CH
```

Außerdem hat man ermitteln können, daß das Magnesium in den Pyrrolresten an Stickstoff gebunden ist und man kann sich somit eine ungefähre Vorstellung von der inneren Zusammensetzung der Chlorophyllmoleküle machen. Noch ist zu erwähnen, daß es Willstätter (1913) gelungen ist, in den magnesiumfreien Chlorophyllderivaten das Magnesium wieder einzuführen. So konnte die Phäophytinkomponente *a* in die reine Chlorophyllkomponente *a* übergeführt werden, und dadurch ist ein kleiner Schritt zur Chlorophyllsynthese verwirklicht. „Es ging wie eine Offenbarung durch die Gemeinde der Chemiker, als die Kunde kam, daß man das Chlorophyll isoliert, seine chemische Zusammensetzung bestimmt und in ihr solch merkwürdige Aufklärung für die Funktion dieser Substanz gefunden habe“ (Will).

Der Stoff, welcher im Tierorganismus dem Chlorophyll entspricht, ist das Hämoglobin, eine Verbindung von dem eigentlichen roten Blutfarbstoff, Hämatin $C_{34}H_{33}N_4O_4 : FeOH$, oder Hämin, $C_{34}H_{33}N_4O_4 : FeCl$, mit einem Eiweißrest, verschieden bei verschiedenen Tierarten. Von den früheren Arbeiten Hoppe-Seylers u. a. abgesehen, war das Hämin in neuerer Zeit der Gegenstand eingehender Untersuchungen, besonders von Nencki, Zaleski, Küster, Piloty, H. Fischer und Willstätter, welche die inneren Zusammensetzungsverhältnisse desselben einigermaßen klargelegt und seine nahe Verwandtschaft mit Chlorophyll erwiesen haben. Auch hier läßt sich, durch Entfernen des Eisens, ein metallfreier Farbstoff und durch weiteren Abbau verschiedene Produkte, mit denen das Chlorophyll analog ist, gewinnen. Auch diese sind Pyrrolderivate und liefern bei intensiver Reduktion dieselben Pyrrolbasen, die aus Chlorophyll entstehen. Wie die Pyrrolreste hier aneinander gebunden sind, konnte noch nicht ermittelt werden und hierüber gehen die Meinungen auseinander. Willstätter entwickelt folgende Formel für das Hämin, welche geeignet ist, wenigstens eine ungefähre Vorstellung von der inneren Zusammensetzung dieses wichtigen Stoffes zu geben:



Bemerkenswert ist, daß die Absorptionsspektra der Spaltungsprodukte des Hämins und des Chlorophylls, des Hämatoporphyrins und des Phylloporphyrins, beinahe vollständig zusammenfallen.

Auch die kristallisierten gelben Begleiter des Chlorophylls sind Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit seitens der Chemiker und Phytochemiker gewesen. Sie wurden unter anderen in den Jahren 1885—1887 von Arnaud eingehend untersucht. Der typischste Vertreter dieser Verbindungen, das Caroten (Carotin), wurde von Arnaud als ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff erkannt und dessen Identität mit dem gelben Farbstoff der Möhre (*Daucus carota*) sehr wahrscheinlich gemacht. Später (1907) haben Willstätter und Mieg diese Identität bestätigt und für das Caroten die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}$ ermittelt. Es ist anzunehmen, daß dieses eine den Fulvenen (S. 481) analoge Konstitution besitzt. Ein anderer dieser gelben Farbstoffe, Xanthophyll (Blattgelb), ist sauerstoffhaltig, $C_{40}H_{56}O_2$, und steht dem Caroten nahe. Die Carotenfarbstoffe sind sehr verbreitet als Bestandteile verschiedener Organe aller Pflanzen, z. B. auch in den Fruchtschalen der gelben und roten Früchte (Tomaten u. a.). Sie spielen wahrscheinlich eine physiologische Rolle beim Stoffwechsel und vermitteln möglicherweise als Sauerstoffüberträger die Atmung der Pflanzen. In genetischem Zusammenhang mit den Carotenen stehen offenbar die Phytosterine, eine umfassende Gruppe von Verbindungen, die im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind, Alkoholnatur besitzen, aber sonst in bezug auf ihre Konstitution noch vollständig unbekannt sind (Etard, Schulze, Windaus u. a.). Durch Eigenschaften und Reaktionen haben sich die Phytosterine nahe verwandt mit dem im Tierorganismus (Galle) vorkommenden Cholesterin erwiesen, dessen Konstitution durch umfassende Abbauversuche schon einigermaßen klargestellt worden ist (in neuester Zeit von Diels und Abderhalden, Tschugaeff, Windaus u. a.).

Von anderen chemischen Produkten aus dem Pflanzen- und Tierreich, deren Erforschung in chemischer Hinsicht von besonderem Interesse und für die biochemische Richtung charakterisierend gewesen und welche früher nicht berücksichtigt worden sind (Gerbstoffe, Flechtenstoffe, Indigo u. a.), können noch folgende erwähnt werden: Der Gallenfarbstoff Bilirubin, welcher sich mit dem Hämin nahe verwandt erwiesen hat (Piloty, H. Fischer), der wirksame Bestandteil der Wurmsamen, Santonin (Cannizaro, Francesconi, Cusmano, E. Wedekind, Wienhaus u. a.), das in verschiedenen Insekten vorkommende Cantharin (Spiegel,

H. Meyer, Gadamer u. a.), der färbende Bestandteil der Cochenille, die Carminsäure (Liebermann, Dimroth), sowie zahlreiche im Pflanzenreich vorkommende Farbstoffe, vor allem die roten und gelben. Spezialforscher auf dem Gebiet der letztgenannten waren v. Kostanecki, A. G. Perkin, Spiegel, Herzig u. a.[1]). Willstätter hat sich seit kurzem dem Studium der chemischen Zusammensetzung der wenig bekannten Blütenfarbstoffe, den Anthocyanen, zugewandt, das einen Einblick in die Farbenschöpfungen dieser bunten Welt verspricht.

Das Streben, spezielle chemische Stoffe in der organischen Natur aufzusuchen, ist durch die systematische Bearbeitung der oben genannten Stoffgruppen gefördert und die Aufgabe durch feinere und sicherere Methoden zur Abscheidung und Charakterisierung der Verbindungen erleichtert worden [2]). Wir erinnern nur an die zahlreichen neuen Zuckerarten und ihnen nahe stehende Verbindungen, welche, nachdem Fischer seine grundlegenden Untersuchungen ausgeführt hatte, in der Natur aufgefunden worden sind. Solche sind z. B. die neuen Pentosen und Methylpentosen, wie Ribose, deren l-Form sich am Aufbau gewisser Nucleïnsäuren beteiligt (Levene, Jacobs, Alberda van Ekenstein und Blanksma), die Apiose (Vongerichten), die Fucose (Günther und Tollens), die Rhodeose (l-Fucose) Votoček) und weiter die mehrwertigen Alkohole Adonit (Merck), Perseït (Maquenne), Volemit (E. Fischer) u. a. Von besonderem Interesse war der Nachweis, daß auch die Pentosen eine Rolle als Bausteine von natürlichen Substanzen, Pentosanen, spielen (z. B. der Holzsubstanzen, Tollens, Klason). Auf die Pentosen als Bestandteile der Nucleinsäuren machten zuerst Hammarsten und Bang aufmerksam.

In allgemeiner biologischer Hinsicht besonders wichtig sind die Untersuchungen, welche bezwecken, im Pflanzen- und Tierorganismus solche Verbindungen nachzuweisen, die nicht als Endprodukte, sondern als Zwischenprodukte bei der Stoffassimilation und den biochemischen Vorgängen überhaupt anzusehen sind. Ein typisches Beispiel einer solchen Untersuchung bildet unter anderen die Arbeit von Curtius und Franzen über „die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen“ (1912). Es ist ihnen gelungen, in

---

[1]) Eine ausführliche Monographie „Die Chemie der natürlichen Farbstoffe“ hat H. Rupe geliefert. Braunschweig 1900.

[2]) In bezug auf die Ergebnisse der neueren phytochemischen Untersuchungen siehe H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908—1909.

mehr als 20 verschiedenen Pflanzen das Vorkommen des α-, β-Hexylenaldehyds, $C_5H_9 . CHO$, (neben anderen Aldehyden in kleineren Mengen) nachzuweisen, und sie glauben behaupten zu können, daß derselbe in allen grünen Pflanzen vorkommt, ein Reduktionsprodukt der Hexosen ist und die Fettsäurebildung vermittelt. Zu dieser Art von Arbeiten gehören auch die für die Biochemie wichtigen, in der neuesten Zeit ausgeführten Untersuchungen Kossels über die chemischen Bestandteile des Zellkernes, die Nucleinstoffe. Wir müssen aber darauf verzichten, auf dieses Forschungsgebiet, welches mehr der physiologischen als der organischen Chemie angehört, einzugehen.

Ein anderes biochemisches Gebiet, welches in neuerer Zeit lebhaft bearbeitet worden ist, ist das der Enzyme. Über ihre innere Zusammensetzung ist zwar vorläufig wenig bekannt. Die Untersuchungen haben sich vielmehr auf ihre chemische Einwirkung auf andere Stoffe bezogen. Unter den Forschern, die sich um die Klarlegung dieser Erscheinungen verdient gemacht haben, sind zu nennen: Brown, Morris, Green, Loew, E. Fischer, Lintner, Beijerinck, Emmerling, Buchner, H. Euler, Bourquelot und Hérissey. Die Untersuchungen führten zur Einsicht von der Existenz einer großen Anzahl in der Natur sehr verbreiteter Enzyme, welche nach ihren Wirkungen zu gewissen Hauptgruppen geführt werden können, wie hydrolysierende Enzyme (Esterasen, Lipasen, kohlenhydratspaltende und eiweißspaltende Enzyme), Gärungsenzyme, Oxydasen und Katalasen. Jedes Enzym hat seine spezifische Wirkung. Sie spielen eine große Rolle bei den chemischen Reaktionen im Organismus, vor allem bei den in analytischer Richtung verlaufenden Reaktionen, aber sicher auch in synthetischer Hinsicht. Die Enzyme wirken als Katalysatoren und es gelten, wie die Untersuchungen ergeben haben, die für diese gültigen Reaktionsgesetze, mit mehr oder weniger Annäherung, auch hier (Senter, Tamann, Henri, Bodenstein, H. Euler u. a.).

Die hydrolytisch wirkenden Fermente, unter ihnen die schon lange bekannten: Emulsin, Invertin, weiter Lipase u. a., bewirken eine Spaltung der Stoffe, welche anhydridartig miteinander verbundene Molekülreste enthalten, wie Fette, Glucoside, Polysaccharide, Eiweißstoffe u. a. Weil viele von diesen Reaktionen nicht vollständig verlaufen, sprach vant' Hoff die Vermutung aus (1898), daß diese Enzyme imstande seien, nicht nur zu spalten, sondern auch die Spaltungsprodukte wieder zu syntheti-

sieren. Dies ist in der Tat experimentell bestätigt worden. Die erste enzymatische Synthese wurde von Hill (1898) ausgeführt, der mittels Maltase aus Glucose ein der Maltose nahestehendes Disaccharid erhielt. E. Fischer und E. Armstrong stellten Isolactose aus Galaktose und Glucose dar und Emmerling führte die Synthese des Amygdalins aus Mandelsäurenitril und Glucose aus. Später hat das Emulsin eine allgemeine Anwendung für die Synthese der Alkylglucoside gefunden (Bourquelot und seine Mitarbeiter).

Hinsichtlich der spezifischen Wirkungen der Enzyme ist besonders bemerkenswert, daß sie einseitig auf racemische Verbindungen einwirken, d. h. ihre Einwirkung erstreckt sich ausschließlich (oder zunächst) auf die eine der optisch entgegengesetzten Komponenten. Daraus schloß Fischer (1898), daß dieses spezifische Verhalten von dem geometrischen Bau der Enzyme bedingt wird. Damit hängt ohne Zweifel zusammen, daß optisch aktive Stoffe so allgemein in der organischen Natur vorkommen.

Die Gärungsvorgänge erregten schon früh Interesse wegen ihrer Eigentümlichkeit und wurden Gegenstand verschiedener Theorien und Meinungen. Diese knüpften sich im vorigen Jahrhundert vor allem an die Namen Liebig und Pasteur. Schwann, der Begründer der Zellenlehre, hatte dargelegt, daß die Hefe aus lebenden Zellen besteht, und die Gärungsvorgänge erschienen somit als Folge der Lebenstätigkeit von Mikroorganismen. Diese Auffassung fand bei den Chemikern wenig Anerkennung. Berzelius bezeichnete sie als eine wissenschaftlich-poetische Fiktion. Liebig und Wöhler veröffentlichten (1838) eine übermütige Satire über die „Hefetiere, die Zucker fressen, aus dem Darmkanal Weingeist und aus den Harnorganen Kohlensäure entleeren."

Liebig, der seine Gärungstheorie schon im Jahre 1844 entwickelte, sah die Gärung als einen eigentümlichen chemischen Prozeß an, der sich zwischen dem Zucker und einem in Zersetzung begriffenen Ferment (Eiweißkörper) abspielte. Pasteur wieder machte vom Jahre 1857 an die Meinung geltend, daß die Gärung eine den Lebeprozeß der Hefe begleitende Erscheinung sei, die mit diesem anfängt und endigt. Eine Alkoholgärung ohne gleichzeitige Entwickelung und Vermehrung der Hefezellen findet niemals statt. Später (1875) hat er sich derart ausgedrückt, daß „die Gärung die Folge des Lebens ohne Luft, ohne freien Sauerstoff ist." Der Streit zwischen diesen Anschauungen dauerte lange, endete aber zugunsten der vitalistischen Auffassung von Pasteur.

Indessen erwarb sich auch die molekular-physikalische Gärungstheorie von Nägeli (1879) Anhänger[1]).

M. Traube hatte schon 1858 den Gedanken ausgesprochen, daß sich in den Mikroorganismen ein bestimmter chemischer Körper vorfinde, der die Gärung bewirkt und diese „Enzymtheorie“ erfreute sich in weiten Kreisen großer Beliebtheit (Berthelot, Hoppe-Seyler u. a.). Auch Liebig trat für sie ein. Pasteur stellte sich in dieser Frage agnostisch. „Ich nehme die Hypothese weder an“, sagte er, „noch weise ich sie zurück und will mich immer bestreben, über die Tatsachen nicht hinauszugehen.“ Alle Versuche, ein derartiges Enzym von den Hefezellen abzutrennen, waren gescheitert.

Am Ende des 19. Jahrhunderts (1897) machte indessen Buchner die großes Aufsehen erregende Beobachtung, daß die Gärung von der lebenden Hefezelle abgetrennt werden kann, daß die Gärung auch hervorgerufen werden kann von einer ganz zellenfreien Flüssigkeit, die durch Auspressen der Hefezellen erhalten wird. Dieser Preßsaft enthält ein Enzym — ausgeschieden von den Hefezellen und Zymase genannt —, welches der wirksame Faktor bei der Alkoholgärung zu sein schien. Diese Entdeckung führte zur Einsicht, daß die Alkoholgärung tatsächlich eine Enzymreaktion ist, welche insofern mit dem Leben der Hefezellen verbunden ist, als diese das Enzym erzeugen, aber insofern unabhängig von dem lebenden Organismus, als das Enzym seine Wirkung auch außerhalb desselben entwickeln kann.

Zahlreiche Untersuchungen über den chemischen Verlauf der Alkoholgärung haben dargetan, daß dieser nicht so einfach ist, wie die summarische Formel: $C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O$ erscheinen läßt, sondern daß der Prozeß in verschiedenen Phasen verläuft. Schon früher (1870) hatte Baeyer den Gedanken ausgesprochen, daß die Milchsäure dabei als Zwischenprodukt auftritt. Buchner und Meisenheimer machten (1904) die Ansicht geltend, daß die Alkoholgärung das Resultat von zwei sukzessiven Enzymwirkungen sei. Die eine wäre die Bildung der Milchsäure durch Einwirkung von Zymase „im engeren Sinn“, die andere die Spaltung der Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure durch ein anderes Ferment, Lactazidase. Diese Auffassung hat indessen nicht bestehen können. Die Frage von dem Verlauf

[1]) Siehe unter anderen F. B. Ahrens, Das Gärungsproblem (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vortr. I, Heft 12, 1902).

der Alkoholgärung ist noch nicht gelöst — sehr verschiedene Ansichten sind hier vorhanden — aber offenbar ist der Vorgang sehr kompliziert. Unter denen, welche sich in neuester Zeit mit Forschungen über die Alkoholgärung in biochemischer Hinsicht beschäftigt haben, sind außer Buchner und Meisenheimer, Harden und Young, Kostytschew, Lebedew, Iwanoff, H. Euler, Slator, Neuberg und Franzen zu nennen, auf deren Untersuchungen wir hier jedoch nicht eingehen können. Als Zwischenprodukte bei der Gärung sind außer Milchsäure, Acetaldehyd, Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal, Brenztraubensäure u. a. angenommen worden. Als feststehend kann betrachtet werden, daß als solche Zwischenprodukte Stoffe mit drei Kohlenstoffatomen entstehen. Für die Bedeutung der Phosphate bei der Gärung haben Harden und Young eine Erklärung gegeben, indem sie eine intermediäre (enzymatische) Bildung von Phosphorsäureester bei der Gärung annehmen, welche dann wieder (unter Einwirkung des Enzyms Phosphatase) in Phosphorsäure und organische Spaltungsprodukte zerfallen. Dieser Ansicht hat sich auch H. Euler angeschlossen. In der „alkoholischen Gärung der Aminosäuren“ hat F. Ehrlich (1906) die Quelle der Fuselölbildung bei der Alkoholbereitung gefunden. Die α-Aminosäuren gehen durch Hefegärung in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole über, also Leucin in Amylalkohol.

Die Buttersäuregärung, bei der die sechsgliedrige Kohlenstoffkette der Glucose, sowie die dreigliederigen des Glycerins und der Milchsäure, viergliederige Ketten, nämlich Buttersäure und Butylalkohol, liefern, ist von Buchner und Meisenheimer (1908) eingehend untersucht worden. Sie haben daran eine Hypothese über die Bildung der Fettsäuren im Organismus angeknüpft.

Auch die photochemischen Untersuchungen in der organischen Chemie sind von der biochemischen Richtung beeinflußt. Die Fundamentalsynthese, auf der die Bildung der organischen Substanz im Pflanzenorganismus beruht, die Kohlensäureassimilation, ist eine Photosynthese, eine endothermische Reaktion, der das Sonnenlicht die nötige Energie liefert. Wahrscheinlich spielt das Sonnenlicht eine Rolle auch bei anderen im Organismus stattfindenden chemischen Vorgängen. Es läßt sich wohl ganz allgemein sagen, daß jeder Reaktionsvorgang durch Licht beeinflußt ist, wenn es auch ganz spezielle Lichtreaktionen gibt. In der organischen Chemie ist jedoch die Photochemie bis jetzt nur wenig gepflegt worden, sie steckt noch in den Kinderschuhen. Die lang-

jährigen Untersuchungen von Ciamician und Silber (1900—1914), sowie die von Klinger, Benrath, Paternò, D. Berthelot u. a., sind auf diesem Gebiete die ersten Pionierarbeiten, sowohl in bezug auf die Photoanalyse als auf die Photosynthese[1]). Die künstliche Reproduktion der fundamentalen Synthese in den grünen Pflanzenzellen ist außerdem vor kurzem D. Berthelot (1910—1912), sowie Stoklasa und Zdobnicky (1911) mit Hilfe von ultravioletten Strahlen gelungen. Es erscheint wahrscheinlich, daß die weitere Entwickelung dieses Forschungsgebietes nicht nur zur Nachahmung verschiedener pflanzlicher Vorgänge führen, sondern auch zur Erklärung derselben beitragen wird. Der Hauptvertreter der photochemischen Untersuchungen in der organischen Chemie, Ciamician, ist geneigt, der Photochemie eine große Zukunft zuzusprechen, nicht nur in rein wissenschaftlicher, sondern auch in technisch-wirtschaftlicher Hinsicht. Hier interessiert in erster Reihe das Problem, die Sonnenenergie mit Hilfe von passend ausgewählten photochemischen Reaktionen zu binden und auszunutzen, sowohl auf rein chemischem Wege, als durch Vermittelung des biologischen Apparates der Pflanzen[2]).

Viele von den Fragen, mit welchen die biochemische Forschung sich beschäftigt, fallen natürlich nicht in das Gebiet der eigentlichen organischen Chemie, sondern gehören der speziellen physiologischen Chemie an. Auf diese aber, auf die Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Organismen selbst, also die physiologisch-chemischen Erscheinungen im eigentlichen Sinn, hat die Entwickelung der organischen Chemie in hohem Grade befruchtend gewirkt. Man hat zu verstehen begonnen, durch welche Prozesse sich viele im Organismus auftretende Stoffe im Lebewesen bilden können und welche Bedeutung ihnen zukommt[3]). Die gewonnenen Ergebnisse sind aber bis auf weiteres nur Bruchstücke.

---

[1]) Siehe F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **17**, Heft 6/8, 1911).

[2]) G. Ciamician, Die Photochemie der Zukunft (Ahrens' Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge **19**, Heft 11, 1913).

[3]) Siehe Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. II. Braunschweig 1909.

XXIV.

Die physikalische Richtung in der organischen Chemie. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und physiologischem bezw. pharmakodynamischem Verhalten derselben. Künstliche synthetische Heilmittel. Registrierung der organischen Verbindungen. Offizielle Nomenklatur.

„Wir können sagen, daß in immer steigendem Maße die Methoden der experimentellen und theoretischen Physik zur Ergänzung der rein chemischen Forschung heranzuziehen sein werden.“ Nernst.

Die allgemeine Richtung, welche die organische Chemie zunächst einschlug, nachdem sie ein selbständiges Forschungsgebiet geworden war, entfernte sie anfangs von der Physik und den physikalischen Methoden. „Die physikalischen Apparate wurden mehr und mehr überflüssig und verschwanden schließlich fast ganz aus den chemischen Laboratorien.“ Es trat indessen schon in den vierziger und fünfziger Jahren das Bedürfnis ein, die zahlreichen neu entdeckten Verbindungen nicht nur chemisch, sondern auch in ihren äußeren Eigenschaften genauer zu charakterisieren. So wurde die Aufmerksamkeit wieder auf die physikalischen Konstanten der organischen Verbindungen gerichtet. Ein systematisches Studium einiger derselben (Siedepunkt, spezifisches Gewicht), welches wegen des reichen Materials und namentlich wegen der homologen Reihen sich hier sehr günstig stellte, ergab unerwartete Gesetzmäßigkeiten zwischen diesen physikalischen Eigenschaften und der inneren Zusammensetzung, deren Erforschung manchem als die Hauptaufgabe der organischen Chemie erschien. In den sechziger Jahren begannen die systematischen Untersuchungen des

Lichtbrechungsvermögens und zur gleichen Zeit hat die Thermochemie ihren Einzug in die organische Chemie gehalten. Die physikalischen Untersuchungsmethoden kamen also auch hier zu ihrem Rechte. So ist allmählich bei dem Studium der organischen Verbindungen eine physikalisch-chemische Richtung entstanden, wozu auch andere direkte Anregungen seitens der allgemeinen theoretischen Chemie mitgewirkt haben. Die Hauptbedeutung derselben für die organische Chemie liegt in dem Erforschen des Zusammenhangs zwischen den verschiedenen äußeren Eigenschaften und der inneren chemischen Zusammensetzung. Wir haben im vorhergehenden schon gesehen, wie bei der Lösung vieler rein chemischer Fragen die in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate zur Anwendung gekommen sind, speziell bei der Isomerie, der Natur der ungesättigten Verbindungen, der Konstitution des Benzolkernes und der inneren Zusammensetzung der Farbstoffe. Eine eingehendere Schilderung der Entwickelung der physikalisch-chemischen Forschung in der organischen Chemie und deren Resultate, welche wesentlich in das Gebiet der allgemeinen Chemie fallen, liegt nicht im Rahmen vorliegender Arbeit, und wir können um so mehr darauf verzichten, als viele der betreffenden Fragen schon in anderem Zusammenhang behandelt wurden. Nur in kurzen Zügen wollen wir hier einige für die organische Chemie wichtige Ergebnisse dieser Forschung vorführen, die nicht im vorhergehenden berücksichtigt wurden [1]).

Die grundlegenden Untersuchungen auf diesem Gebiete waren Kopps schon erwähnte, in den vierziger Jahren angefangene klassische Arbeiten über die Siedepunktsverhältnisse und das Molekularvolumen (s. S. 175). Kopp hat dieses als eine wesentlich additive Eigenschaft erkannt und ausgesprochen, daß das Molekularvolumen einer Flüssigkeit gleich der Summe der Atomvolumina sei. Er berechnete auch diese Atomvolumina für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. a. Für das letztgenannte Element ergaben sich verschiedene Werte, je nach seiner Stellung außerhalb oder innerhalb des Radikals oder, wie wir sagen, je nachdem er als Hydroxyl- oder Carbonylsauerstoff vorkommt ($O'' = 12{,}2$ und $O' = 7{,}8$). Das Atomvolumen des Kohlenstoffs berechnete er zu $C = 11$ und das des Wasserstoffs zu $H = 5{,}5$. Die Untersuchungen Kopps wurden in den folgenden Dezennien von Schröder, Buff,

---

[1]) Siehe unter anderen Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Dresden und Leipzig 1914.

R. Schiff, Lossen, Horstmann, Thorpe, Gartenmeister u. a. fortgesetzt. Im großen und ganzen sind wohl die Koppschen Resultate bestätigt worden, wenn auch die neuen Untersuchungen immer deutlicher den Einfluß der Konstitution auf die Größe der Raumerfüllung des Moleküls haben erkennen lassen. Buff bewies schon 1865, daß ungesättigte Verbindungen ein größeres Volumen haben, als sich aus der Summe der Koppschen Atomvolumina berechnen läßt und daß somit der ungesättigte Kohlenstoff ein größeres Volumen einnimmt als der gesättigte. Diese Regel wurde von Schiff und Lossen bestätigt und der Effekt der Volumenzunahme für die Äthylenbindung berechnet.

Von den späteren Untersuchungen auf diesem Gebiete sind die von Liebisch (1895) und Walden (1896) über die Dichten der stereoisomeren Verbindungen und von Le Bas (1907) über den Einfluß der Ringbindung auf das Molekularvolumen zu nennen. Dieser hat gefunden, daß beim Übergang einer offenen Kette zum Ring das Molekularvolumen stets abnimmt, und zwar um so mehr, je komplizierter die einzelnen Ringe sind und je größer ihre Zahl ist.

Die ersten systematischen Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen galten dem Siedepunkt. Die betreffenden Arbeiten Kopps (s. S. 175) führten zur Einsicht von einer gewissen regelmäßigen Steigerung innerhalb der homologen Reihen. Seine Ergebnisse wurden von späteren Forschern etwas modifiziert. Andere allgemeinere einfache Gesetzmäßigkeiten hat man hinsichtlich der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung nicht feststellen können. Der Siedepunkt hat sich als eine Eigenschaft ausgeprägter konstitutiver Natur erwiesen, d. h. er ist in hohem Grade von der Atomanordnung abhängig. So wichtig diese Konstante auch für die Charakterisierung und Identifizierung einzelner Verbindungen ist, so hat sie nur geringe Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung erhalten. Nur Analogieschlüsse sind hier möglich. Unter den Forschern, die in den letzten Dezennien des vergangenen Jahrhunderts sich mit den Untersuchungen auf diesem Gebiete beschäftigt haben, sind Linnemann, Flavitzky, Henry, Städel, Lossen, Gartenmeister, Menschutkin und Marckwald zu nennen. Das Angeführte gilt in noch höherem Grade von dem Schmelzpunkt, welcher als eine wichtige Konstante für eine ungemein große Anzahl Verbindungen bestimmt worden ist. Auch die hier gefundenen Regelmäßigkeiten beziehen sich auf eng

begrenzte Zusammensetzungsverhältnisse. Die einzigen wichtigeren Beziehungen allgemeinerer Natur, die hier hervortreten, bestehen darin, daß von zwei isomeren Verbindungen diejenige mit symmetrischer Struktur den höheren Schmelzpunkt hat (Carnelley) und daß überhaupt diejenige Verbindung, deren Kohlenstoffkette am stärksten verzweigt ist, am höchsten schmilzt (Markownikow). Diese Umstände lassen erkennen, daß der Schmelzpunkt von sterischen Einflüssen abhängig ist, wofür auch andere Beobachtungen sprechen.

Die Blütezeit der thermochemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen liegt in den siebziger und achtziger Jahren. J. Thomsen hat seine systematische Bearbeitung der Thermochemie im Jahre 1866 und Berthelot im Jahre 1869 angefangen. Mitarbeiter des letzteren war Luginin. Stohmann hat seine wichtigen Untersuchungen über die Verbrennungswärme der organischen Verbindungen in den achtziger und neunziger Jahren ausgeführt, und aus derselben Zeit stammen die Arbeiten Menschutkins. Neueren und neuesten Datums sind die Untersuchungen von Lemoult, Swientoslawski und Richards, sowie von Auwers und Roth. Die Bildungswärme einer organischen Verbindung läßt sich nicht direkt bestimmen, sie muß aus der Verbrennungswärme berechnet werden. Zur Bestimmung des Energieinhalts der Kohlenstoffverbindungen eignet sich allein die Verbrennungswärme und darin liegt die Hauptbedeutung der thermochemischen Untersuchungen für die organische Chemie.

In den homologen Reihen steigt die Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) von Glied zu Glied um 154 bis 158 Cal, was also die Verbrennungswärme von CH_3–H ausmacht. Die Regel gilt indessen nur annähernd, denn sowohl bei der Kern- als bei der Ortsisomerie treten geringe Differenzen hervor, wie bei der Anwendung verfeinerter Methoden gefunden worden ist. Während z. B. für Propylalkohol die Verbrennungswärme 480,3 Cal beträgt, ist sie für Isopropylalkohol 478,3 Cal.

Von besonderem Interesse ist es, daß die ungesättigten Verbindungen eine größere Verbrennungswärme und also geringere Bindungswärme zeigen als die gesättigten. Während z. B. für Äthylen aus seiner Zusammensetzung $2\,CH_2$ eine Verbrennungswärme von $2 \times 156 = 312$ Cal berechnet wird, beträgt sie 341 Cal. Der Eintritt einer Äthylenbindung ist also von einer namhaften Energieaufnahme begleitet, und dasselbe gilt in noch

höherem Grade von der Acetylenbindung. Die ungesättigten Verbindungen sind viel stärker endothermisch als die gesättigten, was ja mit dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen in völliger Harmonie steht und dem Bilde der doppelten und dreifachen Bindung als einer stärkeren Anziehung der Atome widerspricht. Bemerkenswert ist, daß, wie aus den Untersuchungen von Auwers, Roth und Eisenlohr (1910) hervorgeht, bei mehrfach ungesättigten Verbindungen die Wirkungen der Doppelbindungen sich nicht einfach addieren, sondern daß auch ihre Stellung von Einfluß ist. Die, welche sogenannte konjugierte Bindungen enthalten, besitzen immer die geringsten Verbrennungswärmen, was mit der Partialvalenztheorie von Thiele (s. S. 458, 460) in Übereinstimmung steht.

In bezug auf den Einfluß des Ringschlusses einer gesättigten Kohlenstoffkette führten die Untersuchungen von Stohmann über die Polymethylenverbindungen (1891) zu dem Ergebnis, daß die Werte der Verbrennungswärme sich bei dem Penta- und Hexamethylenring mit der Annahme einer Aneinanderreihung von unveränderten CH_2-Gruppen in Übereinstimmung befinden, während die Bildung der Tri- und Tetramethylenringe eine Erhöhung der Verbrennungswärme zur Folge haben. Dieser Befund steht mit der Spannungstheorie von Baeyer (S. 352) in völligem Einklang. Aus diesen Untersuchungen konnte Stohmann z. B. die Schlußfolgerung ableiten, daß die Camphersäure ein Penta- oder Hexamethylenderivat, jedoch keine Tri- oder Tetramethylenverbindung sein könne. Die Nutzbarmachung thermischer Daten für die Zwecke der Strukturerforschung bei den aromatischen Verbindungen ist schon in einem anderen Zusammenhang berücksichtigt worden. Die Hauptbedeutung der Kenntnis des thermischen Verhaltens der organischen Verbindungen liegt jedoch, wie schon bemerkt, nicht hier, sondern in dem Einblick, den sie in die Energieverhältnisse der Verbindungen gewährt.

Für die Fragen und Probleme der organischen Chemie kommt unter den physikalischen Eigenschaften den optischen das größte Interesse zu, nämlich der Lichtbrechung, Lichtabsorption und optischen Drehung des polarisierten Lichtes.

Die Lichtbrechung war mehr als irgend eine andere physikalische Konstante Gegenstand exakter und systematischer Untersuchungen seitens einer großen Anzahl Forscher. Abgesehen von den zeitigeren Untersuchungen Berthelots waren die klassischen Arbeiten von Gladstone und Dale (1863) und von Landolt

(1864) grundlegend für unsere Kenntnisse über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung der organischen Verbindungen und Refraktion. Von ganz besonderer Bedeutung in dieser Hinsicht waren Brühls umfassende Untersuchungen, die im Jahre 1880 begonnen und während mehr als zwei Dezennien fortgesetzt wurden. In dieselbe Periode fallen die Arbeiten von Kannonikow, Nasini und Conrady. Von jüngerem Datum sind die Untersuchungen von Eykman, Ida Smedley sowie von Auwers und Eisenlohr.

Die ersten Untersuchungen bezogen sich auf homologe Reihen und auf isomere Verbindungen. In den erstgenannten zeigte es sich, daß das Brechungsvermögen (die Molekularrefraktion) mit steigendem Molekulargewicht zunimmt und bei Isomeren mit gleichartiger Struktur wesentlich dieselbe ist. Diese Eigenschaft erwies sich also als additiver Natur. Gladstone und Dale sprachen den Satz aus, „daß jede Flüssigkeit ein spezifisches Brechungsvermögen besitzt, das sich aus dem spezifischen Brechungsvermögen der sie bildenden Elemente zusammensetzt, beeinflußt durch die Art der Bindung". Sie fanden auch, daß das molekulare Brechungsvermögen in den homologen Reihen von Glied zu Glied kontinuierlich zunimmt. Landolt berechnete [nach der von Gladstone und Dale aufgestellten Formel[1])] als mittleren Wert dieser Zunahme für jedes $CH_2 = 7{,}6$. Er benutzte diese Grundzahl weiter, um aus den empirischen Formeln einer Reihe von Verbindungen (Alkohole, Säuren, Ester) die Atomrefraktion von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu bestimmen, nämlich $C = 5$, $H = 1{,}3$ und $O = 3$. Namentlich durch Brühls Untersuchungen wurde die konstitutive Seite des Brechungsvermögens klargestellt. Die Atomrefraktion erwies sich als nicht konstant, sondern namentlich von der Bindungsart des Atoms und seiner Valenzbetätigung abhängig. Wie beim Molekularvolumen zeigte sich der Refraktionswert z. B. für Sauerstoff verschieden in Hydroxyl und in Carbonyl. Bei den ungesättigten Verbindungen wurden starke Abweichungen von den normalen Refraktionszahlen beobachtet. Brühl führte dies auf den ungesättigten Kohlenstoff zurück. Der Wert des erhöhenden Ein-

[1]) Die betreffende empirische Formel für das Brechungsvermögen $= \frac{n-1}{d}$ ist später (1880) durch die theoretisch hergeleitete Lorentz-Lorenzsche Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ ersetzt worden.

flusses der Äthylenbindung (das Inkrement) wurde von Brühl, Conrady (1887) und Eykman (1906) berechnet. Die Ringbildung der gesättigten Ringsysteme ist von verschiedenen Seiten spektrometrisch untersucht worden (Brühl, Eykman, Wallach, Willstätter, Tschugaeff u. a.), und es hat sich herausgestellt, daß die Bildung dieser cyklischen Systeme ohne Einfluß auf das Brechungsvermögen ist. Nur bei den Trimethylen- und Tetramethylenderivaten ist das Inkrement größer, und sie nähern sich also auch in dieser Hinsicht den Körpern mit Äthylenbindungen. Schon Brühl machte auf die optische „Anomalie“ bei Verbindungen mit mehreren ungesättigten Gruppen im Molekül aufmerksam. Es findet eine anomale Erhöhung des Brechungsvermögens oder eine „Exaltation“ statt. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß eine Substanz, welche zwei ungesättigte Gruppen nebeneinander enthält, ein weit größeres Brechungsvermögen aufweist, als sich aus den normalen Atomrefraktionen und Inkrementen berechnen läßt. Es tritt also auch hier der eigentümliche ungesättigte Zustand hervor, welchen die „konjugierten Doppelbindungen“ bedingen, und welche zunächst die Aufstellung der Partialvalenztheorie von Thiele veranlaßten (s. S. 459). Hier sind die Untersuchungen von Auwers und Eisenlohr besonders wichtig gewesen. Der letztere will die Exaltation in nahen Zusammenhang mit den „Nebenvalenzen“ bringen. Die neuesten Refraktionszahlen für die Atome der organogenen Elemente bei verschiedener Bindungsweise rühren von Eisenlohr her (1910).

Das Zerstreuungsvermögen (Dispersion) hat sich in höherem Grade als das Brechungsvermögen bei einem Strahl bestimmter Wellenlänge von konstitutiven Einflüssen abhängig erwiesen (Brühl, Auwers, Eisenlohr).

Das spektrometrische Verhalten ist in ausgedehntem Maße bei Lösung organisch-chemischer Probleme in Anwendung gekommen, so bei den ungesättigten aromatischen und alicyklischen Verbindungen (Terpenen) und in bezug auf die Tautomerie, um hier die schwierigen, auf chemischem Wege schwer lösbaren Konstitutionsfragen klarzulegen (Brühl, Perkin jun., Auwers) (s. S. 426, 512).

Die Untersuchungen über die Beziehungen der Lichtabsorption zur Zusammensetzung der organischen Verbindungen betrafen zunächst ausschließlich die Farberscheinungen, umfaßten also nur den sichtbaren Teil des Spektrums. Die Ergebnisse, die hier erworben

worden sind, wurden in ihrer geschichtlichen Entwickelung schon in einem anderen Kapitel vorgeführt (Kap. XXII). Die Ausdehnung dieser Untersuchungen auch auf die unsichtbaren Teile des Spektrums, vor allem auf das ultraviolette Gebiet, hat dem Studium der Absorptionserscheinungen eine breitere und festere Basis gegeben. In dieser Hinsicht grundlegend waren, wie schon erwähnt, die in den achtziger Jahren angefangenen Arbeiten Hartleys, und hier sind vor allem englische Forscher tätig gewesen, wie Dobbie, Baly, Henderson, Stewart und Purvis. Unter anderen Bearbeitern dieses Gebietes können Spring, Piccard, Hantzsch, Henri, Bielecki, Stobbe erwähnt werden. Sowohl die kontinuierliche als auch die selektive Absorption hat sich, im Gegensatz zur Refraktion, als eine in hohem Grade konstitutive Eigenschaft erwiesen. Substanzen gleichartiger Struktur geben überhaupt ähnliche Absorptionsspektren (oder Absorptionskurven). „Prinzipielle Änderungen der Absorption organischer Stoffe bei anscheinend einfachen Veränderungen chemischer Art, vor allem Übergänge zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher oder selektiver Absorption, sind stets die Zeichen von wesentlichen chemischen Veränderungen“ (Hantzsch). Ohne auf Einzelheiten einzugehen, wollen wir nur betonen, daß der Vergleich der Absorptionskurven ein außerordentlich wertvolles Material zur Lösung von Konstitutionsfragen geworden ist, und dies besonders in Fällen, wo die chemischen Mittel versagen, wie bei der Tautomerie (Hartley und Dobbie, Baly, Hantzsch), bei den Verbindungen, welche ein labiles Benzolringsystem enthalten (chinoide Verbindungen u. dgl.) und bei den umlagerungsfähigen Hydrazonen und Azokörpern (Hantzsch, Baly, Stewart, Tuck, Hewitt u. a.).

Das optische Drehungsvermögen ist schon im Zusammenhang mit der Entwickelung der stereochemischen Vorstellungen berücksichtigt worden (Kap. XVI u. XX). Dasselbe ist eine konstitutive Eigenschaft im weitesten Sinne des Wortes.

Über die Drehung des polarisierten Lichtstrahles im magnetischen Felde, die magnetische Rotation, hat W. H. Perkin sen. langjährige eingehende Untersuchungen ausgeführt, welche die Abhängigkeit dieser Eigenschaft von den Konstitutionsverschiedenheiten in vieler Hinsicht klarlegen. Sie haben indessen keine praktische Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung erhalten.

Seit der Entwickelung der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Arrhenius hat die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens auch für die organische Chemie Bedeutung erhalten. Die um-

fassendsten Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von Ostwald ausgeführt (1889), und später von vielen anderen Forschern, wie Bethmann, Wegscheider, Bredig, Walker, Fichter, Jones u. a. fortgeführt worden. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die eine Vorausberechnung der Dissoziationskonstanten ermöglichen, wurden nicht aufgefunden, wohl aber gewisse Beziehungen zwischen Leitvermögen und Konstitution, namentlich bei den Säuren, z. B. in bezug auf den Einfluß verschiedener substituierender Gruppen auf die Größe der Dissoziationskonstanten. In einzelnen Fällen ist das elektrische Leitvermögen als Hilfsmittel bei der Konstitutionsbestimmung benutzt worden, so in bezug auf Pseudosäuren und Pseudobasen (Hantzsch) (s. S. 432).

Auch in anderer Hinsicht als beim systematischen Studium der physikalischen Eigenschaften hat die allgemeine physikalische Chemie Einfluß auf die organische Chemie ausgeübt, speziell bei der Anwendung der dynamisch chemischen Gesetze auf das Studium der Reaktionen. Es genügt, hier an die Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit zu erinnern. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete rühren von Berthelot und Pean de St. Gilles her (1862 bis 1863). Sehr umfassende Untersuchungen über die Ester- und Amidbildung und den Einfluß der Konstitution auf die Geschwindigkeit dieser Reaktionen führte Menschutkin vom Jahre 1879 an, aus, die dann auch auf andere Gebiete ausgedehnt wurden (Umsetzung zwischen Aminen und Halogenverbindungen, Einfluß der Substituenten im Benzolkern usw.). Später sind diese und andere Reaktionen, namentlich die hydrolytischen Vorgänge, auf dynamischer Grundlage der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, bei denen nicht nur die allgemeinen Reaktionsgesetze, sondern auch die konstitutiven und konfigurativen Einflüsse in Betracht gezogen worden sind (Arrhenius, Nernst, Kastle, Conrad, Hjelt, Wegscheider, H. Euler, Boëseken, E. Armstrong, Sudborough, Palomaa, Reide, Senter, Clarke, Drushel, B. Menschutkin u. a.).

Der Charakter der organischen Chemie und ihre allgemeine Forschungsrichtung ist durch die physikalisch-chemischen Einflüsse nicht wesentlich verändert worden. Sie haben zwar hier zu einer Vertiefung gewisser Probleme und Anschauungen geführt. Die Hauptbedeutung der physikalisch-chemischen Forschungen für die organische Chemie liegt aber darin, daß sie ihr neue und feinere Hilfsmittel zur Lösung schwieriger Konstitutionsfragen gegeben haben.

Schließlich müssen wir noch eine Richtung während der letzten Zeit beachten, deren Zweck ist, die Beziehungen zwischen der inneren Zusammensetzung der Verbindungen und ihrem physiologischen oder pharmako-dynamischen Verhalten klarzustellen und deren Bestreben außerdem darauf gerichtet ist, Stoffe mit bestimmten therapeutischen Eigenschaften zu synthetisieren. Die Chemie hat ja immer der Arzneimittellehre nahe gestanden. Während der früheren Zeitabschnitte der Medizin waren fast nur anorganische Präparate in Gebrauch. Später kamen auch die Pflanzendrogen hinzu. Man lernte aus ihnen die wirksamen Bestandteile abzuscheiden, welche dann direkte Anwendung in der Heilkunde fanden. Anstatt Chinarinde kam Chinin, anstatt Opium Morphin, Codein usw. in den Gebrauch. Während der letzten Jahrzehnte haben dann die künstlichen, synthetisch dargestellten organischen Arzneimittel Eingang gefunden und sind an Stelle derjenigen aus dem Pflanzenreich getreten, was großen Einfluß auf die Gestaltung der Pharmazie ausgeübt hat. Auch diese Entwickelung ist ein Ergebnis der Forschung innerhalb der organischen Chemie. Den ersten Anstoß zu der modernen Arzneimittelsynthese gab Liebreich (1869) mit der Einführung des Chloralhydrats in der Medizin[1]).

Für eine Unzahl organischer Verbindungen ist ihr physiologisches Verhalten oder ihre Einwirkung auf den Tierorganismus untersucht worden. Aus den zuerst nur vereinzelt gemachten Versuchen hat sich allmählich eine systematische Erforschung des Zusammenhangs zwischen diesem Verhalten und der Konstitution der Verbindungen entwickelt, an der sich die Chemiker und die Physiologen bzw. Mediziner gemeinschaftlich beteiligten. Die allgemeinen theoretischen Ergebnisse auf diesem Gebiete sind noch sehr mangelhaft, aber nach verschiedenen Richtungen hin sind schon bestimmte Beziehungen aufgefunden worden, die einerseits einer künftigen allgemeineren Theorie als Bausteine dienen können, andererseits für die praktische Medizin bzw. Arzneimittelsynthese von Bedeutung gewesen sind. Von einer Klarlegung der Entwickelung der Erkenntnisse auf diesem Gebiete müssen wir absehen. Wir wollen nur ein Beispiel herausgreifen, um die Art

---

[1]) Unter den zusammenstellenden Werken auf diesem Gebiete können erwähnt werden: S. Fränkel, Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage des Zusammenhangs zwischen Struktur und physiologischer Wirkung. Zweite Auflage. Springer, Berlin 1906. L. Spiegel, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung (Ahrens' Samml. **14**, 8/10, 1909).

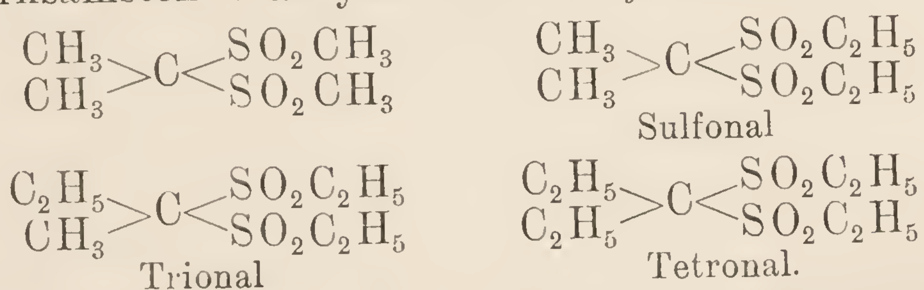
dieser Forschungsrichtung und ihrer Ergebnisse zu beleuchten. Wir wählen hierzu die hypnotischen (schlaferregenden) Wirkungen.

Die Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe wirken allgemein auf die sensorischen Nervenzentren ein und zeigen eine narkotische und anästhesierende Wirkung. Diese steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt (Richardson), findet aber eine praktische Grenze, weil die Resorbierbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe bei hohem Molekulargewicht nur eine geringe ist. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wirken stärker als gesättigte mit demselben Kohlenstoffgehalt, also Äthylen stärker als Äthan. Praktische Verwendung hat das Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ (Pental), erhalten. Hier wirkt nämlich begünstigend die Anhäufung von Alkylen um ein Zentrum. Die Einführung von Halogen, besonders Chlor, in die Kohlenwasserstoffe bewirkt eine erhebliche Steigerung der hypnotischen Eigenschaften. So wächst die kaum wahrnehmbare Wirkung des Methans über das schwach narkotische Methylchlorid und das schon stärker wirkende Methylenchlorid bis zum Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. In demselben Maße treten aber auch andere Nebenwirkungen auf, welche die Anwendbarkeit einschränken und z. B. die letztgenannte Verbindung ganz ausschließen.

Interessant gestalten sich die Verhältnisse bei den Alkoholen. Die einmalige Substitution von Wasserstoff mit Hydroxyl, also der Übergang von Kohlenwasserstoff in einatomigen Alkohol, geht mit einer Steigerung der hypnotischen Eigenschaft einher. Hierbei zeigt sich die Wirkung stärker bei den sekundären Alkoholen als bei den primären und am stärksten bei den tertiären. Hier tritt wiederum der Einfluß der Anhäufung von Alkylgruppen zutage, und außerdem macht sich ein spezifischer Einfluß der Äthylgruppe geltend. So bewirken von Trimethylcarbinol erst 4 g Schlaf, von Äthyldimethylcarbinol (Amylenhydrat) schon 2 g für acht bis neun Stunden und von Triäthylcarbinol schon 1 g einen zehn- bis zwölfstündigen Schlaf (Schneegans und v. Mering, 1892). Aber auch hier treten Nebenwirkungen auf, weshalb Amylenhydrat das einzige praktische Schlafmittel dieser Reihe ist. Die Steigerung der Wirkung der Halogene findet sich auch hier. Das Schlafmittel Isopral ist Trichlorisopropylalkohol. Tritt in die einatomigen Alkohole noch ein Hydroxyl ein, so bleibt die narkotische Wirkung erhalten oder wird gesteigert, wenn das Hydroxyl an das schon oxydierte Kohlenstoffatom tritt. Die Aldehyde und Ketone bzw. ihre Hydrate sind ausgesprochene Narkotika, und diese Eigen-

schaft wird auch hier durch Eintritt von Chlor gesteigert, wie z. B. bei Chloral(hydrat) und Butylchloral zu ersehen ist. Anders liegt der Fall, wenn die Hydroxylsubstitution an verschiedenen Kohlenstoffatomen vor sich geht. Die mehrwertigen Alkohole entbehren hypnotischer Eigenschaften um so mehr, je mehr Hydroxyle vorhanden sind. Wie bei den Pinakonen ersichtlich ist, kann aber diese herabsetzende Wirkung durch die Häufung von Alkylen ausgeglichen werden. Namentlich die an Äthylgruppen reichen Pinakone sind verhältnismäßig stark schlafwirkend, z. B. Äthylpinakon, $(C_2H_5)_2C(OH) . C(OH)(C_2H_5)_2$.

Ein gutes Beispiel für den Einfluß, welcher die Anhäufung von Alkylgruppen und speziell Äthylgruppen auf die schlafbringende Wirkung ausüben, bietet die Gruppe der Disulfone, deren hypnotische Eigenschaften von Baumann und Kast zuerst beobachtet wurden (1890). Es sind nämlich hier nur die Verbindungen wirksam, welche Äthylgruppen enthalten und die Intensität der Wirkung ist durch die Zahl der Äthylgruppen bedingt. Von dem unwirksamen Dimethylsulfon-dimethylmethan kommt man, wenn die Methylgruppen sukzessive durch Äthylgruppen ersetzt werden, zu dem wirksamsten Diäthylsulfon-diäthyl-methan:



Ähnliche Verhältnisse treten bei den Schlafmitteln hervor, welche der sogenannten Veronalgruppe angehören. Diese von E. Fischer und v. Mering (1903) entdeckten und untersuchten Stoffe sind dialkylierte Malonylharnstoffe oder Barbitursäuren, z. B. Veronal, Diäthylmalonylharnstoff, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>C<\frac{CO.NH}{CO.NH}>CO$.
Hier steigt die Alkylwirkung bis zum Propyl (Proponal), um dann wieder abzunehmen.

Ähnliche Beziehungen sind auch in bezug auf andere pharmakodynamische Wirkungen der organischen Stoffe, wie die lokalanästhesierend, antipyretisch, purgativ usw. wirkenden, ermittelt worden.

In dem Folgenden soll eine kurze Übersicht über einige der wichtigsten unter den zahlreichen künstlichen organischen Arzneimitteln gegeben werden, deren Entdeckung und Bereitung eine Frucht der Anwendung der organischen Synthese in chemo-

therapeutischer Hinsicht ausmachen. Nur solche werden hier erwähnt, welche der Gegenstand technischer Darstellung und medizinischer Anwendung geworden sind.

Besonders zahlreich unter diesen Stoffen sind die, welche zur Gruppe der Antipyretika gehören. Der leitende Gedanke hier war die Darstellung eines dem früher als fieberstillendes Mittel souveränen Chinin ebenbürtigen oder überlegenen Präparats. Dies ist zwar nicht gelungen, aber viele von den gewonnenen Präparaten sind nichtsdestoweniger äußerst wertvolle Heilmittel geworden. Man ging zunächst von Chinolin aus. Zu den aus diesem gewonnenen antipyretischen Stoffen gehören Tetrahydromethyl-o-oxychinolin oder Kairin (O. Fischer, 1883) und Tetrahydrochinolinanisol oder Thallin (Skraup, 1887). Besonders bedeutungsvoll war die Entdeckung des Antipyrins von Knorr im Jahre 1883. Es ist ein Pyrazolonderivat, Phenyldimethylpyrazolon, und wurde aus Acetessigester und Phenylhydrazin und nachheriger Methylierung dargestellt. Es hat sich als langsam wirkendes Entfieberungsmittel und als Antineuralgikum bewährt. Die Verbindung des Antipyrins mit Salicylsäure ist das Salipyrin und mit Mandelsäure das Tussol. Ein Dimethylamidoantipyrin ist das Pyramidon (Filehne, 1896), welches mit dem Antipyrin erfolgreich in Konkurrenz getreten ist. Das einfachste Anilinderivat, welches als Arzneimittel Anwendung gefunden hat, ist das Acetanilid oder Antifebrin. Die Beobachtung Schmiedebergs, daß Anilin im Organismus dadurch entgiftet wird, daß es in Parastellung oxydiert wird, führte zur Darstellung des Acetyl-p-Amidophenetols, $CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$, oder Phenacetins, eines der besten unter den antipyretischen Arzeimitteln (Hinsberg und Kast, 1887). Andere Amidophenetolderivate sind Lactophenin, Apolysin usw.

Die Phenole besitzen bekanntlich eine starke antiseptische Wirkung, sie sind aber allzu giftig, um sich zur „inneren Desinfektion“ zu eignen. Die Salicylsäure vereinigt in sich die Natur des Phenols und der Benzoesäure, welche letztere auch ein Antiseptikum ist. Die Salicylsäure ist weniger giftig als Phenol, eignet sich aber nicht zum inneren Gebrauch. Man wandelte sie daher durch Esterbildung in ihr Acetylderivat, Aspirin, $CH_3 . CO . O . C_6H_4 . CO_2H$, und in Phenolester, Salol, $HO . C_6H_4 . COOC_6H_5$, um (Nencki), welche beliebte Arzneimittel sind. Auch veresterte Guajacol- und Tanninderivate haben Anwendung gefunden, wie Guajacetin, Tannoform und Tannalbin, letzteres als Darmberuhigungsmittel.

Bei den Chinonen treten namentlich Reizwirkungen gegenüber dem Verdauungskanal hervor (Brissemoret). Unter den natürlichen Anthrachinonderivaten finden sich wirksame Abführmittel, wie die Chrysophansäure in Rumexarten, Emodin in Rhabarber- und Aloearten usw. Ein hierhergehörendes Kunstpräparat ist ein Diacetylderivat des Anthrapurpurins, das Purgatin. Sehr wirksam hat sich das Phenolphthaleïn, Purgen, erwiesen.

Die Verbindungen der Puringruppe, deren pharmakologische Wirkungen speziell von Schmiedeberg, Kobert u. a. vergleichend untersucht worden sind, kommen unter anderem als Diuretika in Betracht, so das Theobromin und Theophyllin (Theocin). Theobrominderivate sind auch Diuretin und Agurin.

Unter den lokalanästhesierenden Stoffen nimmt das Alkaloid Kokain den Hauptplatz ein. Nachdem seine Konstitution klargestellt worden war und man gefunden hatte, daß seine Wirkung an seine Natur als Ester und als Base, die lösliche Salze bildet, geknüpft sei, suchte man Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter, wenn auch ganz anderer Konstitution, aufzubauen. Derartigen Bestrebungen verdanken wir die sehr brauchbaren Lokalanästhetika Eukain (1896), Novokain, Holokain, Stovain, Alypin, Orthoform u. a. (Fourneau, Einhorn, Täuber u. a.). Mit diesen verwandt ist das anästhesierende, aber zugleich die Blutgefäße stark kontrahierende Adrenalin, $(HO)_2C_6H_3.CH(OH).CH_2.NH(CH_3)$, welches aus dem Nebennierenextrakt isoliert (Takamine, 1901), aber noch nicht synthetisch gewonnen worden ist.

Die wichtigsten künstlichen Schlafmittel wurden schon oben erwähnt, nämlich außer Chloral, Chloroform und Äther, Sulfonal, Trional, Veronal usw. Diesen schließen sich viele andere Präparate der neuesten Zeit an, wie Medinal (diäthylbarbitursaures Natrium), Luminal (Phenyläthylmalonylharnstoff), Adalin (Bromdiäthylacetylharnstoff) und Chineonal (molekulare Verbindung von Veronal und Chinin).

Auch das bekannte Sacharin ist hier zu berücksichtigen, das von Remsen und Fahlberg im Jahre 1879 entdeckt wurde und als Süßstoff auch in der Medizin ausgedehnte Anwendung gefunden hat. Es ist das innere Imid der o-Sulfobenzoesäure, Benzoesäuresulfinid, $C_6H_4 \langle {CO \atop SO_2} \rangle NH$, hat also nichts mit den ge-

wöhnlichen Süßstoffen, den Zuckerarten, zu tun und steht in seiner starken Geschmackswirkung vereinzelt da.

In der neuesten Zeit hat die organische Chemie den Arzneischatz mit einer Gruppe von Mitteln bereichert, welche bezwecken, die Infektionsparasiten im Körper abzutöten, also von großer chemo-therapeutischer Bedeutung sind. Durch systematische Versuche ist es Ehrlich gelungen, chemische Mittel von solcher Beschaffenheit herauszufinden, daß sie die Parasiten maximal und die Körperorgane minimal beschädigen. Die ersten Verbindungen dieser Art waren einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe und der Azofarbstoffgruppe, welche sich zur Bekämpfung der Schlafkrankheit wirksam erwiesen, und dann die früher ziemlich übersehenen Arsenverbindungen der Benzolreihe, wie Arsenophenylglycin, Atoxyl, und Biarseno-o-amidophenol, das bekannte Salvarsan (1910) und Neosalvarsan (1911), Heilmittel gegen die Lues. An den Arbeiten zur Gewinnung dieser und ähnlicher Arsenverbindungen haben sich Hata, Bertheim u. a. beteiligt [1]). „Eine systematische Verfolgung dieses Gebietes läßt erhoffen, daß die organische Chemie in Zukunft in noch höherem Maße in den Dienst der leidenden Menschheit treten wird, als es bisher schon geschehen ist.“

Das Material der organischen Chemie ist — besonders seit den sechziger und siebziger Jahren — in fast unheimlicher Weise gewachsen. Über 150 000 Kohlenstoffverbindungen sind schon dargestellt worden und ihre Anzahl wird täglich vermehrt. Seltsam klingt es in unseren Ohren, zu hören, daß schon im ersten Anfang der Entwickelung der organischen Chemie Gmelin, im Jahre 1827, als er sein Handbuch der Chemie schrieb, den Chemikern zurief, einzuhalten, denn er könne nicht nachkommen! Die Massenarbeit, welche das moderne wirtschaftliche Leben beherrscht, hat auch Eingang in die experimentelle Wissenschaft gefunden, und nicht am wenigsten in bezug auf den Ausbau der organischen Chemie. „Der Fortschritt der Wissenschaft ist heutzutage nicht so sehr durch geniale Leistungen einzelner Forscher, als vielmehr durch das planmäßige Zusammenwirken vieler Beobachter bedingt,“ hat E. Fischer in seinem Nobel-Vortrag geäußert. Und diese Organisation der Forschungsarbeit, insofern

[1]) Siehe unter anderem M. Nierenstein, Organische Arsenverbindungen und ihre chemo-therapeutische Bedeutung (Ahrens' Samml. **19**, 2/3, 1912).

sie auf den Ausbau bestimmter Körpergruppen gerichtet ist, hat auch die massenhafte Herbeischaffung neuer Stoffe zur Folge. Ohne die ordnende Hand der Meister würde aber die organische Chemie ein Chaos von Gütern der Massenproduktion sein. Unter diesen Gütern, den neuen Verbindungen, findet sich natürlich vieles, was der Produktion nicht wert gewesen ist. Aber eine aprioristische diesbezügliche Wertschätzung wäre nicht tunlich.

Dieser enorme Zuwachs des Materials der organischen Chemie hat zu besonderen Maßregeln führen müssen, dieses Material zu sammeln, zu ordnen und leicht zugänglich zu machen. An guten ausführlichen Lehrbüchern hat es hier nicht gefehlt. Es genügt, zu erinnern an die Werke von Gerhardt, Kekulé (nicht vollständig erschienen), Kolbe, Erlenmeyer (unvollendet), Roscoe-Schorlemmer und in neuester Zeit das große, noch im Erscheinen begriffene Lehrbuch von Meyer-Jacobson. Aber solche Werke können nicht auf Vollständigkeit Anspruch machen und erfüllen die angeführten Ansprüche nicht. In der Chemie und insbesondere in der organischen Chemie ist, wie Ostwald sagt, „mehr als in jeder anderen Wissenschaft die technische Organisation der geistigen Arbeit eine dringende Aufgabe". Die „Deutsche Chemische Gesellschaft" hat diese Aufgabe in erster Hand durch die Gründung einer chemisch-literarischen Zentralstelle übernommen (1896), welche zunächst die weitere Herausgabe von „Beilsteins Handbuch der organischen Chemie" besorgte. In diesem Werke mit seinen Ergänzungsbänden erscheint das gesamte Material systematisch geordnet, in „M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen" werden alle Verbindungen nach einem bestimmten Formelsystem registriert und in dem „Literaturregister der organischen Chemie", welches seit 1913 erscheint, werden nach demselben System sämtliche Veröffentlichungen auf diesem Gebiete verzeichnet.

Eine Voraussetzung für die Durchführung dieser Aufgabe war eine möglichst einheitliche Nomenklatur der organischen Verbindungen. Die Bezeichnung derselben war ganz an Zufälligkeiten gebunden. Man leitete ihre Namen von dem zufälligen Ausgangsmaterial (wie Äpfelsäure, Buttersäure, Aceton, Anilin, Cholin, Xylol) oder von gewissen hervortretenden Eigenschaften (Glyzerin, Kakodyl, Merkaptan) oder von Analogiebeziehungen ab, ohne hierbei irgend welchen Prinzipien zu folgen. Als man aber einen Einblick in die innere Zusammensetzung der Verbindungen erhielt, war man bestrebt, die Namen so zu wählen,

daß sie die chemische Konstitution ausdrückten. Das waren die „rationellen“ Bezeichnungen im Gegensatz zu den gebräuchlichen „Trivialnamen“. Man folgte hierbei zwei Prinzipien, teils dem schon von Laurent gegebenen, nach dem die Kohlenwasserstoffe als Grundstoffe und die übrigen Verbindungen als ihre Substitutionsprodukte betrachtet werden, teils dem von Berzelius benutzten, welches die Radikale als Bestandteile der Verbindungen auch in den Namen hervortreten ließ. Man verfuhr aber hierbei ganz willkürlich. Das Bedürfnis einer Regelung der Nomenklatur wurde immer stärker. Der internationale Chemikerkongreß in Paris 1889 hat diese Frage auf die Tagesordnung gesetzt. Die Sache wurde einer Kommission überwiesen und dieselbe konnte drei Jahre später einen Vorschlag zu einer „offiziellen Nomenklatur“ der organischen Verbindungen, um deren Ausarbeitung Combes das größte Verdienst hatte, dem Chemikerkongreß in Genf (1892) vorlegen. Unter dem Präsidium Friedels hat der Kongreß, an dem etwa 40 Vertreter der Chemie aus verschiedenen Ländern teilnahmen, diesbezügliche Beschlüsse gefaßt, die in 52 Sätze formuliert wurden. Der erste Satz lautet: „Neben den gebräuchlichen Bezeichnungen soll für jede organische Verbindung ein offizieller Name eingeführt werden, welcher gestattet, die betreffende Verbindung an einer bestimmten Stelle der Register und chemischer Handwörterbücher aufzufinden.“ Diese offizielle Nomenklatur, die allgemein angenommen wurde, aber die ältere, öfters bequemere, nicht verdrängt hat, gründet sich möglichst streng auf das Substitutionsprinzip. Sie ist später in Einzelheiten weiter ausgebildet und neuen Verbindungsgruppen angepaßt worden.

XXV.

Schlußkapitel.

„Immer strebe zum Ganzen, und kannst du selber kein Ganzes werden, als dienendes Glied schließe an ein Ganzes dich an."

Goethe.

Kaum ein Jahrhundert ist vergangen, seitdem das Studium der organischen Verbindungen eine bestimmte Gestalt anzunehmen begann, und die organische Chemie das Interesse der Chemiker stark zu erregen anfing. Die Wildnis, die hier den ersten Pionieren begegnete, hat sich, durch rastlose, planmäßige und zielbewußte Arbeit, in wohlbebaute Felder verwandelt, die reiche Ernten tragen. Wie diese Verwandlung stattgefunden, welche Schicksale die organische Chemie dabei durchgemacht, welche Gesichtspunkte maßgebend gewesen sind und welche Gewinne gemacht wurden, das ist im Vorhergehenden schon teils eingehend, teils in allgemeinen Zügen auseinandergesetzt worden.

Das Gebiet hat sich umfassender und der Boden fruchtbarer gezeigt als jemand hätte ahnen können. Als die geordnete Arbeit in der organischen Chemie begann, waren vielleicht etwa hundert hierhergehörige Verbindungen bekannt, und auch diese bildeten an der Seite der anorganischen eine Sammelgruppe, die keine andere innere Gemeinschaft hatte als die Abstammung von der organischen Natur. Und nun! Die Zahl der organischen Verbindungen ist tausendfach vermehrt worden und eine Grenze ist nicht abzusehen. Und was wichtiger ist: In dieser großen Fülle herrscht nicht mehr Chaos, sondern Ordnung und Einfachheit. Man hat die allgemeinen Prinzipien und Faktoren kennen gelernt, die für dieses reiche und mannigfaltige Gebiet der Natur bestimmend sind, und es ist hier von geringer Bedeutung, ob diese Stoffe in der eigenen Werkstatt der Natur geschaffen sind oder ob sie in dem Laboratorium des Chemikers hergestellt wurden.

Vor achtzig Jahren stritt man über die innere Zusammensetzung bei den einfachsten organischen Verbindungen, Alkohol, Äther, Essigsäure usw., nun ist die Forschung imstande, die innersten Geheimnisse der kompliziertesten chemischen Verbindungen der organischen Natur zu entschleiern. Und welch großer Schritt ist — rein chemisch betrachtet — von Wöhlers einfacher Harnstoffsynthese bis z. B. zu den Resultaten, zu denen E. Fischer bei seinen synthetischen Arbeiten gekommen ist!

Nicht nur das eigene spezielle Gebiet der organischen Chemie ist von dieser Entwickelung berührt worden. Die ersten Theorien dieser Wissenschaft gingen von dem umfassenderen und tieferen Kenntnissen in der anorganischen Chemie aus, in ihrer weiteren Entwickelung hat sie aber selbst in hohem Grade befruchtend auf diese zurückgewirkt. Und durch die Vertiefung der chemischen Probleme, zu der die organische Chemie geführt, hat sie in vieler Hinsicht die allgemeine Naturerkenntnis und Naturbetrachtung beeinflußt. So hat die Atomtheorie einen viel festeren Grund als bisher in den Erscheinungen gefunden, so sind die Atome selbst konkreter, faßbarer geworden.

Ferner haben die biologisch-chemischen Erscheinungen durch die organische Chemie eine ganz neue Beleuchtung erhalten und die physiologisch-chemische Forschung ist in neue und exakte Bahnen gelenkt worden. Durch das planmäßige Studium des Zusammenhanges zwischen der physiologischen Wirkung organischer Verbindungen und ihrer inneren molekularen Zusammensetzung hat die Chemotherapie bei dem Fortschritt der organischen Synthese einen Inhalt und Methodik ganz anderer Art als bisher erhalten.

Und schließlich, seitdem die Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie sich in den Dienst des praktischen Lebens gestellt hat, hat sie die chemische Industrie stark beeinflußt. Es genügt daran zu erinnern, daß die hochentwickelte technische Gewinnung künstlicher Farbstoffe, die jährlich einen Wert von hunderten Millionen hat, ein Resultat dieser Forschung ist, von zahlreichen anderen Industrien zu schweigen.

Diese reiche und umfassende Entwickelung der organischen Chemie ist das Resultat einer Massenarbeit, die ohne Gegenstück in der experimentellen Wissenschaft ist. Tausende von Arbeitern waren und sind hier tätig. Nur wenige von ihnen wurden Führer, Wegweiser, und ihre Namen sind uns im vorhergehenden des öfteren begegnet.

Einen eigentlichen Schöpfer hat die organische Chemie nicht, wenn man nicht Lavoisier als solchen bezeichnen will, dessen Arbeiten und Ideen für das richtige Verständnis der ganzen Chemie überhaupt maßgebend gewesen sind, und der auch die elementare Zusammensetzung der organischen Stoffe richtig erkannte. Paris war die Metropole der Naturwissenschaft und insbesondere der Chemie. In der französischen Schule erwachte schon früh das Interesse für das Studium der organischen Substanzen, und von hier gingen zunächst die Anregungen von Gay-Lussac aus, während Vauquelin und vor allem Chevreul durch ihre Untersuchungen einer speziellen Arbeitsrichtung dem chemischen Studium der vegetabilischen und animalischen Stoffe den Weg bahnten. In derselben Zeit hatte Berzelius in Schweden angefangen, dieses Gebiet zu beachten, und eine seiner Hauptaufgaben wurde es, hier allmählich Ordnung und Klarheit zu schaffen. Die bedeutenden Forscher Englands standen am Anfang des neunzehnten Jahrhunderts dem organisch-chemischen Gebiete fremd gegenüber, und in Deutschland hatte zu dieser Zeit die chemische Forschung überhaupt nur schwache Wurzeln geschlagen. Sie stand hier unter dem Banne der damaligen Naturphilosophie, welche die empirische Naturforschung geringschätzte und die Naturerscheinungen durch Analogien und Bilder erklären wollte.

Bei Berzelius hatten Mitscherlich und Wöhler und bei Gay-Lussac nicht nur Dumas, sondern auch Liebig ihre wissenschaftliche Ausbildung erhalten. Dieser war, wie er sagt, zu der Überzeugung gekommen, daß er seine Ziele in Deutschland nicht erreichen konnte. Als er — 21 Jahre alt — in sein Vaterland zurückkehrte (1824), brannte er darauf, den Geist der exakten chemischen Forschung in dessen Boden einzupflanzen und neues Leben „in die dürre Wüste" einzuimpfen. Er verfolgte energisch sein Ziel, allen Schwierigkeiten und jedem Widerstand zum Trotz. Deutschland erhielt nun seine eigene chemische Schule: Liebigs Laboratorium in Gießen. Diese Universitätsstadt wurde eine Pflanzschule der chemischen Wissenschaft, deren Ruf sich weit über die Grenzen Deutschlands verbreitete, und welcher so zahlreiche Schüler aus allen Ländern zuströmten, daß das Laboratorium sie bald nicht mehr zu fassen vermochte. Liebig war nicht Lehrer im gewöhnlichen Sinne. In außerordentlichem Maße wissenschaftlich produktiv und reich an chemischen Gedanken, teilte er diese seinen reiferen Schülern mit, veranlaßte sie, seine Ideen experimentell zu prüfen, und regte

so allmählich zu eigenen Gedanken an, zeigte ihnen den Weg und lehrte die Methoden, wie chemische Fragen und Probleme an der Hand des Experiments zu lösen sind. Liebig wurde ein Reformator des ganzen chemischen Unterrichts[1]).

Liebigs Interesse für die organische Chemie war schon früh wach geworden — seine Doktordissertation hatte die Frage über das Verhältnis der Mineralchemie zur Pflanzenchemie behandelt — und so kam es, daß seine eigenen Forschungen von Anfang an sich auf dieses jungfräuliche Gebiet richteten. Es gelang ihm, das Interesse seiner Schüler für dies Gebiet zu fesseln. So wurde Liebigs Laboratorium die erste Schule für das Studium und die Bearbeitung der organischen Chemie. Durch die zahlreichen Schüler, welche dort ihre Ausbildung erhielten — und zu ihnen gehörten die meisten, welche in der darauffolgenden Zeit die chemischen Lehrstühle an den deutschen und vielen ausländischen Universitäten bekleideten —, drang dieser Sinn für das Studium der organischen Chemie in immer weitere Kreise hinein. Daß die organisch-chemische Forschung schon gegen Ende der dreißiger Jahre und noch mehr während der folgenden Jahrzehnte in den Vordergrund trat, beruhte wesentlich auf dem Einfluß, den Liebigs Persönlichkeit und Schule ausübten. Daß seine Tätigkeit zunächst auf die Forschungsrichtung in seinem eigenen Vaterlande befruchtend wirkte und dieselbe prägte, ist natürlich, denn hier wuchs eine Armee von vorzüglich ausgebildeten Chemikern heran, die das neuerschlossene Gebiet der organischen Chemie bearbeitete und darauf reiche Früchte erntete. Die angewandte Richtung — auf Physiologie und Landwirtschaft —, welche er vom Anfang der vierziger Jahre an seiner eigenen wissenschaftlichen Tätigkeit gab, war geeignet, die Stellung der organischen Chemie zu befestigen, und durch seine meisterhaft geschriebenen „Chemischen Briefe“ wurde die große und allgemeine Bedeutung dieses Wissenschaftszweiges in noch weiteren Kreisen erkannt.

Unter den Schülern Liebigs, welche selbst später eine führende oder hervorragende Stellung als Lehrer und Forscher in der organischen Chemie eingenommen haben, sind zu nennen in Deutschland A. W. Hofmann, Kekulé, Kopp, Strecker und Erlenmeyer; in Frankreich Gerhardt, Pelouze und Wurtz; in England Williamson; in Rußland Zinin, welche das Werk

---

[1]) Kolbe, Liebig, der Lehrer, der Gelehrte und Reformator. Unsere Zeit, Deutsche Revue der Gegenwart, 1874, Heft 11. Siehe auch das große Werk: Justus von Liebig, von Jacob Volhard, Leipzig 1909.

Liebigs weiter fortgeführt haben und zum Teil neue eigene, selbständige Schulen bildeten[1]).

Liebigs Freund und Arbeitskamerad Wöhler war ein Lieblingsschüler von Berzelius. In vielen Hinsichten folgte er seinem Lehrmeister; er war aber zugleich von Liebig stark beeinflußt. In den Kontroversen zwischen diesen beiden nahm er eine vermittelnde Stellung ein. Auch um ihn sammelte sich ein großer Schülerkreis, der sich zumeist der organisch-chemischen Forschung widmete. Nicht wie Liebig, durch eine geniale Persönlichkeit, sondern mehr durch ein hervorragendes pädagogisches Talent und die von Berzelius erlernte genaue exakte Arbeitsweise übte er einen großen Einfluß auf seine Schüler aus. Wir nennen unter ihnen Kolbe, Geuther, Limpricht, Fittig, Beilstein — Forscher, die im großen und ganzen einem anderen Typus angehören als die der Liebigschen Schule.

In Frankreich war während der dreißiger und vierziger Jahre Dumas die führende Persönlichkeit in der organischen Chemie, welche hier durch ihn einen starken Aufschwung erreichte, wenn auch nicht in so hohem Grade wie in Deutschland durch Liebig. Die unitarische Richtung war aus der Substitutionstheorie Dumas' entsprungen, und die französische Schule, zu welcher Dumas' Schüler Laurent, Regnault, Malaguti, Cahours und andere gehörten, stellte sich der dualistischen Anschauungsweise Berzelius' oppositionell gegenüber, während die deutschen Schulen nur zaghaft und allmählich sich von derselben loslösten. Eine gewisse Gruppierung nach den Nationalitäten kam während der Streitigkeiten in den dreißiger, vierziger und fünfziger Jahren zum Vorschein. Am weitesten links standen Laurent und Gerhardt, welche lange einsam gingen, bis der große Durchbruch der unitarischen Ideen in den fünfziger Jahren stattfand. Ihnen schloß sich in Frankreich zuerst Chancel und dann Wurtz an. Dieser hatte seine wissenschaftliche Ausbildung sowohl bei Liebig als auch bei Dumas erhalten.

Auch in England übte die Liebigsche Schule früh Einfluß auf die organisch-chemische Forschung aus, zunächst durch Williamson, dessen Untersuchungen über die Ätherbildung die nächste Unterlage der Typentheorie wurden, und dann durch Stenhouse und durch A. W. Hofmann, der schon als Dreißig-

[1]) Über die Schulen der organischen Chemie siehe Wallach, in: „Die Kultur der Gegenwart", herausgegeben von P. Hinneberg, II., 4. Abschnitt, S. 253.

jähriger nach London berufen wurde, um dem neueingerichteten „Royal College of Chemistry“ vorzustehen und dort den Unterricht in Liebigs Sinne weiterzuführen. Einer seiner englischen Schüler war Perkin, der Entdecker des ersten künstlichen Anilinfarbstoffes (1856). Auch Frankland war eine kürzere Zeit bei Liebig gewesen, war aber zugleich ein Schüler Bunsens (damals in Marburg). Dieser und Kolbe übten einen starken Einfluß auf seine Forschungsrichtung aus, was in seinen um das Jahr 1850 ausgeführten wichtigen Untersuchungen über die metallorganischen Verbindungen zum Vorschein kam. Er gehörte zu jener Zeit den Konservativen an.

Die italienischen Chemiker dieser Zeit waren aus der französischen Schule hervorgegangen oder von derselben stark beeinflußt, wie Piria und Cannizaro. Dieser trug durch seine theoretischen Ausführungen wesentlich dazu bei, daß die unitarischen Ideen anerkannt und verbreitet wurden.

In Schweden war es seit dem Tode Berzelius' still. Niemand hatte hier seinen Mantel aufgenommen. Später, in den sechziger Jahren, machte Blomstrand einen Versuch, eine vermittelnde Brücke zwischen der alten Berzelianischen und der neuen Anschauungsweise zu bauen. Dies gelang ihm freilich nicht, aber sein Versuch enthielt Gedanken, die später anerkannt wurden.

Gegen Ende der fünfziger Jahre waren die starken Kontroversen zwischen den verschiedenen Schulen und Anschauungsweisen in der organischen Chemie wesentlich ausgeglichen. Bei einem Rückblick auf die Sturm- und Drangperiode derselben äußerte Kekulé im Jahre 1890: „Vor jetzt 50 Jahren hatte sich der Strom in zwei Arme geteilt; der eine floß, meist auf französischem Boden, durch üppige, blumenreiche Gefilde. Der andere schlug die Richtung ein, die ein seit lange bewährter, von dem großen Schweden Berzelius aufgepflanzter Wegweiser andeutete. Er führte vielfach durch zertrümmertes Gestein und kam erst später wieder in fruchtbares Land. Schließlich, als beide Zweige sich schon genähert hatten, trennte sie ein Gestrüpp von Mißverständnissen; die noch immer getrennt Einherfahrenden sahen sich nicht und verstanden ihre Sprache nicht. Da erscholl plötzlich lautes Hurra in der Heerschaar der Typiker. Die anderen waren auch angekommen, Frankland an der Spitze. Man sah jetzt, daß man, wenn auch auf verschiedenen Wegen, demselben Ziele zugestrebt hatte. Mit vereinigten Kräften fuhr man auf dem wieder ein-

heitlichen Strome durch die fruchtbarsten Gefilde weiter." „Nur einzelne", fügte er hinzu, „hielten sich schmollend zur Seite; sie meinten, sie allein hätten den richtigen Weg eingeschlagen, sie allein befänden sich im richtigen Fahrwasser; aber sie folgten dem Strome."

Das Letztgenannte bezog sich speziell auf Kolbe, der ja seine eigenen Wege ging oder zu gehen glaubte, an den Berzelianischen Prinzipien festhalten wollte und sich nie mit der „modernen" Richtung versöhnte, die er als einen Ausfluß des französischen Geistes ansah, gegen den die germanische Welt hätte kämpfen sollen. Das Organ für seine und seiner Schüler Forschungen war das schon von Erdmann gegründete, von ihm fortgesetzte „Journal für praktische Chemie". Als ausgezeichneter Lehrer sammelte er zahlreiche Schüler um sich (von 1865 an in Leipzig), unter diesen Griess, E. v. Meyer, Markownikoff, Menschutkin u. a., die durch vortreffliche Arbeiten der organischen Chemie gedient haben. Die von ihm vertretene oppositionelle Richtung wurde nach seinem Tode von seinen Schülern nicht weiter geführt.

In den sechziger und siebziger Jahren hatten sich die wissenschaftlichen chemischen Institute, in denen „organisch" gearbeitet wurde, stark vermehrt, und in den stattlichen Neubauten — denen das kleine Gießener Laboratorium als Muster diente — fand eine immer wachsende Schülerzahl Platz. In dieser Entwickelung ging Deutschland voran. Es gab noch verschiedene Schulen. Sie erhielten aber ihr Gepräge nicht von verschiedenen, einander bekämpfenden Richtungen, sondern von der Persönlichkeit des Lehrers, seiner Eigenart und seinem Arbeitsgebiet. A. W. Hofmanns und Kekulés Laboratorien in Berlin und Bonn waren die Unterrichts- und Forschungsanstalten, welche von denen, die sich dem Studium der organischen Chemie widmeten, am liebsten aufgesucht wurden. Jener, vielseitig und unermüdlich tätig, dessen Interesse auch für die praktische Anwendung der Chemie stark hervortrat, bildete eine Schule, welche eine direkte Fortsetzung und Entwickelung der Liebigschen war. Dieser, der eigentliche Begründer der Strukturchemie, war ein typischer Repräsentant der innerhalb der organischen Chemie eigentümlichen, intuitiv schöpferischen Forscherart. Durch Hofmanns Initiative wurde die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin und deren „Berichte" gegründet (1867), welche das Hauptorgan der organisch-chemischen Forschung auf der Basis der strukturchemischen Lehren wurde.

Die Traditionen der Wöhlerschen Schule, der die peinlichst genauen Arbeitsmethoden und eine gewisse Ungeneigtheit in bezug auf theoretische Spekulation eigen war, wurden vor allem von Fittig aufrechterhalten, in dessen Laboratorium zahlreiche junge Organiker ihre Ausbildung erhielten. Von Wöhlers Arbeitsrichtung beeinflußt, wenn auch später bei Kekulé ausgebildet, war Wallach, der 25 Jahre den früheren Lehrstuhl Wöhlers in Göttingen innehatte. J. Wislicenus, welcher seine wissenschaftliche Erziehung bei Heintz erhalten hatte, der wieder ein Schüler Mitscherlichs war, und dessen fesselnde Persönlichkeit einen starken Zug nach dem Spekulativen in der Forschung hatte, sammelte um sich eine bedeutende Schülerzahl, von denen viele in hervorragenden Stellungen das Studium der organischen Chemie gefördert haben.

Unter Kekulés Schülern steht Baeyer — der geborene Chemiker — in der ersten Reihe, außer Liebig und Kekulé einer der interessantesten Typen der organisch-chemischen Forschung. Aus seiner Schule sind viele führende Männer der organischen Chemie in der letzten Zeit hervorgegangen. Unter ihnen haben vor allem V. Meyer und E. Fischer neue Forschungs- und Unterrichtszentra geschaffen, denen ihre genialen Persönlichkeiten den Stempel aufdrückten. E. Fischer hat eine neue Richtung, die biochemisch-synthetische, eingeschlagen, welche, indem sie neue Ausblicke eröffnet, die organische Chemie ihrem Ausgangspunkte, der organischen Natur, näher führt. In der glänzenden Forscherreihe Liebig–Kekulé–Baeyer–Fischer, welche beinahe ein Jahrhundert umspannt, spiegelt sich die ganze allgemeine Entwickelung der organischen Chemie ab. Ohne allzusehr vorzugreifen könnte man noch einen Schritt weiter gehen und als fünftes Glied dieser Reihe den Namen Willstätters zufügen.

In Frankreich war Wurtz in den fünfziger und sechziger Jahren der einzige innerhalb unseres Wissenschaftszweiges, der Schule machte, was zum Teil auf die dort herrschenden Unterrichtsverhältnisse zurückzuführen ist. Berthelot z. B. hatte kein Unterrichtslaboratorium, und er ging auch sonst gern einsame Wege. Unter Forschern innerhalb der organischen Chemie, welche dem Schülerkreis Wurtz' angehört haben, können Friedel, Grimaux, von Ausländern Couper, Ladenburg, Butlerow, Lieben erwähnt werden. Wurtz' Schule wurde von Friedel und nach ihm von Haller fortgesetzt, dem ersten Repräsentanten der organischen Chemie in Frankreich in neuerer Zeit. Es ist bemerkenswert, daß diese Hauptvertreter der organisch-chemischen

Forschung in Frankreich, Wurtz, Friedel, Haller, wie auch Gerhardt, aus dem Elsaß stammen. Bei Berthelot hat Sabatier seine Ausbildung erhalten, dessen Schule die modernste organisch-chemische Arbeitsrichtung in Frankreich vertritt, die im Zeichen der Katalyse steht.

Die Forschungen Pasteurs, welche eine universelle naturwissenschaftliche Bedeutung hatten, haben in hohem Grade die organische Chemie beeinflußt. Aus seinen Ideen über die optische Aktivität, von dem chemischen Genius Kekulés befruchtet, erhielt die stereochemische Anschauungsweise bei dem Holländer van 't Hoff eine bestimmte Gestalt. Ursprünglich organischer Chemiker, ging van 't Hoff immer mehr zur physikalischen Chemie über. Der große Aufschwung, den die physikalisch-chemische Forschung durch ihn, Ostwald, Arrhenius u. a. erhielt, hat natürlich auch auf die organische Chemie zurückgewirkt, doch — was auffallend ist — weniger durch Einwirkung auf die Art der Anschauungsweise und der Forschungsprobleme als durch die Methoden, welche sie geschaffen und welche die organische Chemie aufgenommen hat, um ihre eigenartigen Aufgaben zu lösen. Die autonome Stellung des organischen Gebietes ist durch die Gesetzgebung der allgemeinen theoretischen Chemie nicht beschränkt, sie ist nur weiter entwickelt worden.

In dem Streben nach einer physikalisch-chemischen Richtung in der organischen Chemie waren früher unter anderen Kopp und Bunsen tätig. Zur Schule Bunsens können Roscoe, Landolt, Brühl gezählt werden. Die neuere Richtung in der physikalischen Chemie, auf das organische Gebiet angewandt, hat Vertreter in allen Ländern gehabt, besonders unter den holländischen und englischen Chemikern. Bei den letzteren ist diese Richtung in gewisser Hinsicht die vorherrschende geworden, wobei besonders ihrer Verdienste um das Studium der optischen Aktivität zu gedenken ist. Auch das rein synthetische und biochemische Forschungsgebiet hat hier in den letzten Dezennien hervorragende Bearbeiter gehabt, wesentlich von demselben Typus wie in Deutschland (W. H. Perkin jun. u. a.). Die organisch-chemische Forschung ist in England immer mehr in den Vordergrund getreten, wobei ihr befruchtender Einfluß auf die chemische Industrie mitgewirkt hat, wenn auch lange nicht in gleichem Maße wie in Deutschland.

Auch in anderen Ländern hat die Forscherarbeit in der organischen Chemie durch Anregungen teils von Deutschland,

teils von Frankreich aus starke Wurzel geschlagen und zur allgemeinen Entwickelung auf diesem Gebiete beigetragen. Der Zustand der Chemie in Österreich war bis in die vierziger Jahre ein trostloser, und die Verhältnisse hier wurden (1838) einer außerordentlich strengen Kritik seitens Liebigs ausgesetzt. Zum Teil dank dieser Kritik wurde jedoch allmählich eine Besserung in bezug auf die wissenschaftlichen Unterrichtsanstalten hier geschaffen. Rochleder und Hlasiwetz schufen hier eine phytochemische Forschungsrichtung, die lange Zeit hindurch für Österreich typisch war und noch in gewisser Hinsicht fortlebt. Durch Lieben, der in Paris und in Deutschland geschult war, wurde die moderne Chemie in Wien eingeführt und ihm schloß sich bald eine Schaar junger Forscher an. Die Wiener Schule hat seitdem die organische Chemie mit einer Fülle trefflicher Arbeiten bereichert. Auch in Italien haben in letzter Zeit viele hervorragende Förderer unseres Wissenschaftszweiges gewirkt. Wir nennen nur die Namen H. Schiff, Ciamician und Angeli. Besonders das Studium der organischen Stickstoffverbindungen ist ein Spezialgebiet der italienischen Chemiker gewesen. Wie schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, sind aus den chemischen Schulen in Deutschland und Paris viele von den Forschern der organischen Chemie Rußlands ausgegangen, welche dieses Wissensgebiet bearbeitet und kräftig gefördert haben (Butlerow, Markownikow, Menschutkin, Wagner u. a.). Auch hier haben sich Schulen mit gewissen typischen Forschungszügen und Interessen gebildet. Die physikalisch-chemische Richtung ist unter den russischen Forschern stark hervorgetreten. Das gleiche war auch in Nordamerika der Fall.

An der Ausbildung der organischen Chemie haben sich also alle Kulturnationen mehr oder weniger beteiligt. Die großen Traditionen Frankreichs auf dem Gebiete der exakten Wissenschaften kamen auch in der ersten Entwickelungsperiode dieses Wissenszweiges zum Vorschein, aber allmählich erhielt Deutschland hier die Oberhand und wurde das gelobte Land der organischen Chemie. Es ist nicht zu bestreiten, daß die Forscher dieses Landes weit mehr als die der anderen Länder dazu beigetragen haben, der organischen Chemie ihre jetzige Gestalt und Umfang zu geben. Sucht man nach der äußeren historischen Ursache dazu, so findet man sie zunächst in der anregenden Wirksamkeit Liebigs und vor allem in der Entwickelung des chemischen Unterrichtswesens, wozu er die Initiative gab, und in

dem nahen Zusammenhang, in den er die theoretische Seite der Wissenschaft zu ihren praktischen Anwendungen stellte. Wir zitieren hier eine in dieser Hinsicht treffende Äußerung eines jetzt lebenden Forschers[1]): „Wie Liebig, so haben es auch andere Koryphäen der deutschen Chemie, wie Wöhler, A. W. Hofmann, Kekulé, Bunsen, Kolbe u. a., für ihre Pflicht gehalten, ihre Arbeitskraft nicht nur eigener Forschung, sondern zum großen Teil auch dem Unterricht zu widmen, und zwar in ausgiebigster Weise durch persönliche Unterweisung im Laboratorium, während z. B. in Frankreich Chemiker von entsprechender Bedeutung sich vornehm in ihre Laboratorien abschlossen, die höchstens wenigen Bevorzugten zugänglich gemacht wurden. Die glückliche Vereinigung der deutschen Universitätslaboratorien als Forschungs- und Lehrinstitute für die breite Masse der Chemiestudierenden hat Deutschland den ungeheuren Vorsprung vor anderen Ländern verschafft." Und weiter: „Es bestand ein persönliches Verhältnis zwischen den Chemikern ersten Ranges und ihren Schülern, das diese an den Beruf fesselte und in der Berufsarbeit vorwärts trieb. Denn es ist immer die Persönlichkeit, die mit sich fortreißt, aber nicht wenn sie sich isoliert, sondern nur dann, wenn sie im Leben steht, auch nicht, wenn sie Fertiges lediglich schulmäßig überliefert, sondern nur, wenn sie gleichzeitig zu höheren Zielen zu führen verspricht. Damit versteht man den Erfolg Liebigs und der Männer, die den Typus der deutschen chemischen Laboratorien im 19. Jahrhundert schufen, deren Arbeitsleistungen das kraftvolle Aufblühen der organischen Chemie zur Folge hatte."

Eine solche Ausbildung erhielten auch diejenigen, welche im praktischen Leben die wissenschaftlichen Kenntnisse verwerten sollten. An die Spitze der chemisch-industriellen Unternehmungen traten somit wissenschaftlich geschulte Männer — „sie trugen die Leuchte der Wissenschaft in die Werkstätten der Technik" — und hier liegt die vornehmste Ursache der Überlegenheit Deutschlands, besonders in den chemischen Industrien, welche in das organische Gebiet fallen, und diese Industrie hat ihrerseits eine starke Rückwirkung auf die wissenschaftliche Forschung ausgeübt.

Haben aber diese äußeren Verhältnisse, welche vor allem der organischen Chemie in Deutschland einen so bedeutenden Vorsprung vor anderen Ländern gegeben haben, vielleicht mit inneren tieferen Bedingungen zusammengewirkt? Diese Frage ist kaum

---

[1]) Wallach, l. c., S. 256.

mit Sicherheit zu beantworten. Es scheint fast, als ob die eigenartige Kombination von ausgeprägtem Sinn für Detailforschung, Intuition, Phantasie und praktischem Blick, welche mehr oder weniger harmonisch bei dem typischen Forscher in der organischen Chemie, mit ihrer besonderen Problemstellung, vorhanden sein muß, der deutschen Nation näher als anderen liegen müßte. Ostwald teilt die „großen Männer" der Naturwissenschaft in zwei Typen ein: Klassiker und Romantiker, und diese Charakterisierung kann natürlich in gewissem Grade auch auf Forscher zweiten Ranges bezogen werden. Wer sich mit der Art der Persönlichkeit bei den führenden Männern in der organischen Chemie in dem vergangenen Jahrhundert näher vertraut macht, dem ist es nicht entgangen, daß sie meistens dem Typus angehören, welchen Ostwald den romantischen nennt. Es ist vielleicht die besondere Veranlagung des deutschen Geistes nach dieser Richtung hin, die, genügend wissenschaftlich geschult und auf exakte Forschung gerichtet, hier einen positiven und fruchtbaren Ausdruck findet. Und dazu kommt noch der bei der deutschen Nation stark ausgeprägte Sinn für die bis ins kleinste Detail gehende planmäßige Arbeit — Vereintwirken und Genauwirken — welcher auch hier, auf dem Forschungsgebiete der organischen Chemie, so prägnant zum Vorschein gekommen ist. Man muß sich hierbei des Dichterwortes erinnern: „Immer strebe zum Ganzen, und kannst du selber kein Ganzes werden, als dienendes Glied schließ an ein Ganzes dich an." Wenn also die Hegemonie Deutschlands auf dem Gebiete der organischen Chemie einen inneren psychologischen Grund hat, so wird sie auch bestehen, und viele Umstände deuten darauf hin. Eine bedeutende und für die Forschungsrichtung heilsame Konkurrenz wird wohl, nach der Entwickelung der vergangenen Zeit zu schließen, vor allem England darbieten.

In welcher Richtung wird die weitere Entwickelung der organischen Chemie gehen? Dabei ist zu beachten, daß ihrem Material, den Kohlenstoffverbindungen, keine Grenze gesetzt ist. Daß die gegenwärtige Massenproduktion neuer Verbindungen, die selbstverständlich auch vieles Wertlose hervorbringt, in einer nahen Zukunft abnehmen wird, ist kaum anzunehmen. Die Vermehrung des Stoffes wird noch weiter die organischen Chemiker beschäftigen, solange das Neugeschaffene etwas wirklich Neues darbietet, solange Entdeckungen zu machen sind, welche unsere Kenntnisse von den Zusammensetzungsmöglichkeiten bei den organischen Verbindungen erweitern, und dazu beitragen, unsere

Einsicht in die Erscheinungen selbst, ihr Wesen und ihre bestimmenden Faktoren zu vertiefen. Die Erforschung der konstitutionellen Zusammensetzung der Verbindungen auf atomistischer Grundlage wird wohl zukünftig wie bis jetzt eine der Hauptaufgaben der organischen Chemie bleiben und immer subtilere Methoden, sowohl chemische als auch physikalische, vielleicht auch physiologische, werden zur Anwendung kommen. Aber wahrscheinlich ist, daß die hier jetzt herrschende allgemeine Anschauungsweise, welche in den auf die Valenzlehre gegründeten struktur- und stereochemischen Lehren ihren Ausdruck fand, verhältnismäßig bald weitgehend modifiziert werden wird durch eine klarere und richtigere, weniger schematische Auffassung vom Wesen der Valenz. Aus den Untersuchungen der letzten Jahre über die ungesättigten und komplexen Verbindungen scheint deutlich hervorzugehen, daß eine neue Anschauungsweise, welche umgestaltend wirkt, sich hier herausarbeiten wird. Es ist unmöglich vorauszusehen, wie diese neue Anschauungsweise die Forschungsart beeinflussen wird. Die biochemische Forschungsrichtung, welche schon schöne Früchte getragen hat, wird sicherlich in der zukünftigen organischen Chemie eine stark vorherrschende Stellung einnehmen und dieselbe in nähere Fühlung mit der organischen Natur und intimere Verbindung mit der Physiologie bringen. In einer nicht zu fernen Zukunft wird die organische Synthese auch die höchsten Komplikationen organisch-chemischer Bildungen erreichen und zugleich zur Klarlegung der chemischen Erscheinungen im Pflanzen- und Tierorganismus beitragen. Dem Leben selbst aber und dessen Rätsel, werden wir dadurch nicht viel näher kommen.

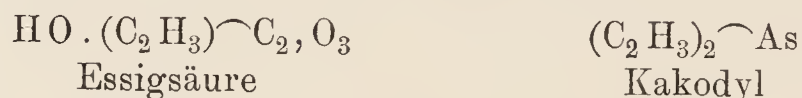
Es ist vorauszusehen, daß die weitere Entwickelung der organischen Chemie nicht nur die Naturerkenntnis bereichern wird, sondern durch neue Entdeckungen und tiefere Einsichten auch künftig, vielleicht in noch höherem Grade als bis jetzt, die äußeren Lebensbedürfnisse des Menschen befriedigen wird. Sie dürfte auf zahlreichen äußeren kulturellen Gebieten umgestaltend wirken, daran kann, in Anbetracht der bis jetzt gewonnenen Resultate, nicht gezweifelt werden.

Berichtigungen und Zusätze.

Weil das Hin- und Hersenden der Korrekturbogen während des Druckes, infolge der damit verbundenen Schwierigkeiten, möglichst beschränkt werden mußte, sind leider Druckfehler vorhanden, die sonst zu vermeiden gewesen wären.

Die Paginahinweise im Text auf S. 110, 172, 190, 192, 211, 227, 228, 232 und 239 sind sämtlich eine Seitenzahl zu hoch, also 101 statt 100 usw.

In den Formeln auf S. 212 und 213 fehlt das Verbindungszeichen ⌒ zwischen den Paarling und C_2. Es ist also zu lesen z. B.:



Die Formeln S. 263 sollen wie folgt gestaltet sein:



S. 9, Z. 4 v. o. lies: Nachdem der Sauerstoff entdeckt worden war und Lavoisier gezeigt...

S. 54, Z. 7 v. o. statt: den früher bekannten Salzäthern lies: dem früher bekannten Salzäther.

S. 62, Z. 12 v. u. statt: Wasserstoff lies: Stickstoff.

S. 155, Z. 13 v. o. statt: 1852 lies: 1853.

S. 163, Z. 1 v. o. statt: Produkten lies: Destillationsprodukten.

S. 182, Z. 9 v. o. statt: (1863) lies: (1864).

S. 219, Z. 1 v. o. statt: $(C_2 O_2) H$ lies: $(C_2 O_2) H_2$.

S. 260, Z. 11 v. o. statt: (Blomstrand) lies: (Blomstrand 1869).

S. 272, Z. 10 v. u. statt: Wasserstoffsäuren lies: wasserstoffärmeren Säuren.

S. 323, Z. 19 v. o. sind die Worte: „von Fittig und Erdmann durchgeführten" zu streichen.

S. 323, Z. 12 v. u. zwischen die beiden Formeln ist ein ⟶ zu setzen.

S. 391, Z. 2 v. u. statt: Commandicai lies: Commanducci.

S. 404, Z. 7 v. u. hinter 1904, ist einzuschieben: Bygdén.

S. 410, Z. 11 v. o. hinter [1]) ist einzusetzen: (s. S. 359).

S. 412, Z. 15 v. u. ist Gabriel zu streichen.

S. 412, Z. 16 v. u. ist Claisen zu streichen und Gabriel einzusetzen.

S. 437, Z. 13 v. u. statt: phenons lies: phenonoxims.

S. 451, Z. 12 v. u. statt: 430 lies: 443.

S. 452, Z. 6 v. o. hinter Hilditsch ist einzufügen: Kenyon.

S. 453 am Schlusse füge hinzu: Die Stereochemie von W. Meyerhoffer, welche im Jahre 1892 erschien, ist eine Neubearbeitung der van 't Hoffschen Schrift: „Dix années dans l'histoire d'une théorie" (1887).

S. 454, Z. 17 v. o. statt: 405 lies: 410.
S. 467, Z. 17 v. o. statt: 348 lies: 352.
S. 478, Z. 8 v. u. statt: H-Gruppen lies: NH-Gruppen.
S. 486, Z. 15 v. u. statt: Triphenylmethan lies: Triphenylmethyl.
S. 495, Z. 14 v. o. statt: Meyer lies: Mayer.
S. 503, Z. 10 v. u. statt: Tamann lies: Tammann.
S. 505 am Schlusse des zweiten Absatzes hinter „entwickeln kann" ist einzufügen: Im selben Jahre machte Duclaux, Mitarbeiter und Nachfolger Pasteurs, die bemerkenswerte Beobachtung, daß Glukose in alkalischer Lösung durch bloßes Sonnenlicht in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird.
S. 512, Z. 13 v. o. statt: 460 lies: 467.
S. 514, Z. 21 v. o. statt: 459 lies: 367.
S. 514, Z. 5 v. u. statt: 426, 512 lies: 431, 471.
S. 518, Z. 6 v. o. hinter Richardson ist einzufügen: 1871.

Personenregister.